

UNTERSUCHUNG DER
LADUNGSTRÄGER-EXZITON- UND
LADUNGSTRÄGER-PHOTON-WECHSELWIRKUNG
IN ANTHRAZENKRISTALLEN BEI
ZWEIPHOTONENANREGUNG DURCH
HOCHLEISTUNGS-IMPULSLASER

INAUGURAL - DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde

eingereicht beim
Fachbereich Physikalische Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von

PETER SCHLOTTER
aus Mudersbach/Sieg

1976

Marburg/Lahn 1975

UNTERSUCHUNG DER
LADUNGSTRÄGER-EXZITON- UND
LADUNGSTRÄGER-PHOTON-WECHSELWIRKUNG
IN ANTHRAZENKRISTALLEN BEI
ZWEIPHOTONENANREGUNG DURCH
HOCHLEISTUNGS-IMPULSLASER

INAUGURAL - DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

eingereicht beim

Fachbereich Physikalische Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von

PETER SCHLOTTER

aus Mudersbach/Sieg

Marburg/Lahn 1975

Druck: Görich & Weiershäuser, Marburg (Lahn)



Vom Fachbereich Physikalische Chemie der
Philipps-Universität Marburg als

Dissertation angenommen am: 21. 01. 1976
Tag der mündlichen Prüfung: 23. 01. 1976

Berichterstatter: Prof. Dr. H. Bäßler
Mitberichterstatter: Prof. Dr. W. Fuhs

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Herstellung von Anthrazenkristallen und experimentelles Verfahren	3
3. Experimentelle Ergebnisse	7
1. Photostromimpulse bei Anregung mit einem frequenzverdoppelten Neodymlaser ($\lambda = 530 \text{ nm}$)	7
2. Photostromimpulse bei Anregung mit einem Rubinlaser ($\lambda = 694 \text{ nm}$)	22
4. Diskussion der Meßergebnisse	26
1. Mögliche Prozesse der Ladungsträgererzeugung	26
2. Kinetik der Ladungsträgererzeugung	32
2.1. Ladungsträgererzeugung mit einem frequenzverdoppelten Neodymlaser	32
2.1.1. Ladungsträgerausbeute	32
2.1.2. Exzitonenkinetik	35
2.1.3. Singulettexzitonenkonzentration und Ladungsträgererzeugung	38
2.2. Ladungsträgererzeugung mit einem Rubinlaser	47
2.2.1. Exzitonenkinetik	47
2.2.2. Singulettexzitonenkonzentration und Ladungsträgererzeugung	48
3. Ladungsträger mit hoher Beweglichkeit	53
3.1. Meßergebnisse und Ladungsträgerkinetik	53
3.2. Berechnung der Photostromimpulsform für $t \gg T_L$	55

	Seite
3.3. Vergleich der 530 nm- und 694 nm-Photostrom- impulse mit dem berechneten Impulsverlauf	59
3.4. Heiße Ladungsträger	62
4. Optische Befreiung von Ladungsträgern aus Oberflächenhaftstellen	72
5. Zusammenfassung	79
Literaturverzeichnis	82

1. Einleitung

Aus den Photoleitungseigenschaften organischer Molekülkristalle lassen sich wertvolle Informationen sowohl über den Erzeugungs- als auch den Transportmechanismus freier Ladungsträger gewinnen. So ist besonders in Anthrazenkristallen die Photoleitung theoretisch und experimentell untersucht worden [1,2,3], weil gerade diese Substanz als Modell organischer Halbleiter bzw. Isolatoren dient. Dabei zeigte sich, daß neben der herkömmlichen Ladungsträgererzeugung über Einphotonenabsorption auch die Anregung von Zweiphotonenübergängen eine gute Möglichkeit bietet, mit gepulsten Hochleistungslasern freie Ladungsträger beiderlei Vorzeichens zu bilden [4,5]. Bei diesen Experimenten ist die Photonenenergie so klein, daß Absorptionsverluste des Laserimpulses im Kristall vernachlässigbar werden, was es ermöglicht, Exzitonen und Ladungsträger homogen im Kristallvolumen zu erzeugen und deren Wechselwirkung zu beobachten. Regt man zudem noch mit kurzen Lichtimpulsen an, so kann man anhand der Impulsform und der Intensitätsabhängigkeit des Photostroms zwischen Prozessen der Ladungsträgererzeugung und des Ladungsträgertransports, wie z.B. Trap- und Rekombinationseffekte unterscheiden [6]. Darüber hinaus läßt sich aus der Impulsform auch schließen, ob es sich um Volumen- oder Oberflächenprozesse handelt.

In Molekülkristallen können Ladungsträger sowohl mit Photonen als auch mit Exzitonen in Wechselwirkung treten.

Letzteres wurde durch die Abnahme der prompten [7] und verzögerten [8,9] Fluoreszenz in Anwesenheit von Ladungsträgern, durch die Befreiung getrappter Ladungsträger [10] und durch Messungen externer Photoemissionsspektren [11] nachgewiesen. Diese Photoemissionsspektren zeigen, daß Exzitonen ihre Energie freien Ladungsträgern übertragen und sie dadurch in ein höheres Leitungsband heben können, was mit einer Zunahme der Ladungsträgerbeweglichkeit verbunden ist. Obwohl verschiedene experimentelle Hinweise auf breite, höhere Leitungsbänder existieren [12,13,14,15] und aus Halleffektmessungen sogar die Beweglichkeit von Elektronen und Löchern in einem postulierten breiten Leitungs- bzw. Valenzband zu etwa $200 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ abgeschätzt wurde [13], gelang bisher noch kein direkter Nachweis heißer Ladungsträger anhand eines Photostrom-Transitsignals.

In der vorliegenden Arbeit soll nun gezeigt werden, daß es mit Hilfe von Hochleistungslasern möglich ist, solche schnellen Ladungsträger zu erzeugen und diese durch eine Analyse der Impulsform und der Intensitätsabhängigkeit des Photostroms direkt nachzuweisen. In einem weiteren Teil der Arbeit wird eine einfache Methode dargestellt, mit der man sowohl die Dichte der gefüllten Oberflächenhaftstellen als auch das Vorzeichen der getrappten Ladungsträger mittels Photostromimpulstechnik bestimmen kann.

2. Herstellung der Anthrazenkristalle und experimentelles Verfahren

Die für die Photostromimpulsmessungen verwendeten Anthrazenkristalle wurden auf drei verschiedene Weisen hergestellt, wobei als Ausgangsmaterial immer zonengereinigtes Anthrazen verwendet wurde, das freundlicherweise Herr Dr. Karl, Kristall-Labor Stuttgart, zur Verfügung gestellt hatte.

a) Lösungskristalle wurden nach dem bekannten Verfahren von Kallmann und Pope [16] gezogen, wobei $0,2 \text{ cm}^2$ bis 3 cm^2 große und $20 \mu\text{m}$ bis $150 \mu\text{m}$ dicke Einkristallplättchen entstanden. Bei diesem Zuchtverfahren stimmt die Ebene des stärksten Wachstums mit der ab-Ebene des Kristalls überein.

b) Sublimationskristalle ließen sich auf folgende Weise herstellen: In einem abgedunkelten Raum wurde etwa 1 g zonengereinigtes Anthrazen in ein 20 cm langes und 2 cm dickes Glasrohr eingefüllt, das anschließend mit einer Vakuumapparatur mindestens 5 h lang auf $5 \cdot 10^{-5}$ Torr abgepumpt wurde. Danach wurde als Schutzgas Stickstoff bis zu einem Druck von 700 Torr eingeleitet und das Rohr von der Vakuumapparatur abgeschmolzen. Bei einer Temperatur zwischen 170°C und 180°C wurde dann das Zuchtgefäß mit einer Geschwindigkeit von 1 cm h^{-1} aus einem erschütterungsfrei aufgebauten Ofen gezogen. Dabei wuchsen an den Glaswänden bis zu $1,5 \text{ cm}^2$ große Kristalle, die zwischen $5 \mu\text{m}$ und $80 \mu\text{m}$ dick waren und wesentlich glattere Oberflächen hatten als Lösungskristalle. So konnten bei einem Lichtschnittmikroskop (Carl Zeiss) bei vierhundertfacher Vergrößerung keine

Unebenheiten mehr erkannt werden. Dies schränkt die Unebenheiten auf $<1\mu\text{m}$, der gerade noch meßbaren Schichtdicke, ein.

c) Schmelzkristalle wurden im Kristall-Labor Stuttgart gezogen und uns für die Photostrommessungen zur Verfügung gestellt. Von diesen 1 cm bis 2 cm langen Einkristallen wurden mit einer Fadensäge etwa 0,5 mm dicke Scheiben abgeschnitten und die Schnittflächen anschließend mit Xylol poliert.

Die Dicke der Kristallplättchen wurde vor der Messung mit einem Lichtschnittmikroskop und nachher zur Kontrolle noch einmal mit einem elektromechanischen Schichtdickenmeßgerät (Cary Meseltron) bestimmt, mit dem die Kristalldicke auf 5 % genau gemessen werden konnte.

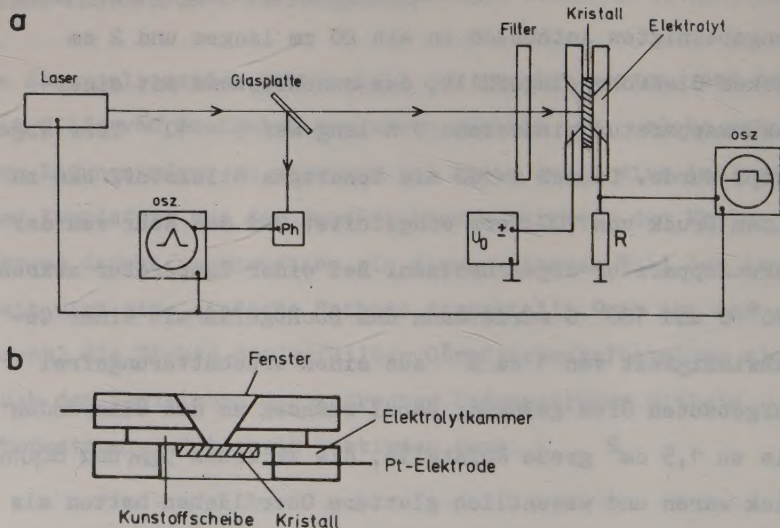


Abb. 1: Blockdiagramm der Meßanordnung (a) und Meßzelle (b)

Für die ersten Photostromimpulsmessungen wurden die Anthrazenkristalle direkt in eine Meßzelle (Abb. 1a), bestehend aus zwei Elektrolytkammern aus Kunststoff, die mit je einem Glasfenster und einer Platinelektrode versehen waren, eingespannt. Da sich aber bei dieser Anordnung die Kristalle leicht verspannten und manchmal zerbrachen, wurden sie später immer erst mit Uhu Plus auf runde, 1 mm dicke Kunststoffscheiben, die in der Mitte eine 2 mm bis 4 mm große Bohrung hatten, aufgeklebt. Diese Scheiben ließen sich dann mit Siliconfett so zwischen den beiden Elektrolytkammern befestigen, daß am Kristall keine mechanischen Spannungen mehr auftraten (Abb. 1b). Anschließend wurden die Elektrolytkammern zur Kontaktierung mit 0,1 M oder 1 M KCl- oder Na_2SO_3 -Lösungen gefüllt und mit Glasfenstern verschlossen. Die Meßzelle selbst befand sich in einem metallenen Abschirmgehäuse mit einem Belichtungsfenster.

Der elektronische Teil der Meßanordnung (Abb. 1a) bestand aus einer hochstabilisierten Spannungsquelle (Keithley 246), der Meßzelle und einem 50Ω Arbeitswiderstand, an dem die zu messenden Photostromimpulse abgegriffen und über ein 5 cm langes 50Ω Koaxialkabel direkt auf den Oszillographen (Tektronix 7704) gegeben werden konnten. Da die größte Empfindlichkeit des Oszillographen $0,5 \text{ mV cm}^{-1}$ betrug, ließen sich mit dieser Anordnung nur Ströme bis zu 0,1 mA nachweisen. Für Messungen, bei denen es nicht so sehr auf die Anstiegszeit der Photostromimpulse ankam, wurden Arbeitswiderstände von 200Ω und 470Ω verwendet, wodurch sich die

Empfindlichkeit um etwa einen Faktor 9 erhöhen ließ. Der Oszillograph wurde mit dem gleichen Signal getriggert wie die Pockelszelle des Lasers. Aus dem Anstieg der gemessenen Photostromimpulse geht hervor, daß die Anstiegszeit des gesamten Meßkreises kleiner als 10 ns war. Der Spannungsabfall an den Elektrolytkontakten konnte gegenüber der vom Netzgerät gelieferten Spannung U_0 vernachlässigt werden, da der Kontaktwiderstand mit $R < 100 \Omega$ sehr klein im Vergleich zum Kristallwiderstand war.

Als Lichtquelle diente ein Q-switched Riesenimpuls laser (Laser Associates, Modell 505), der sich von einem Rubin- auf ein Neodym-Glas-System umbauen ließ. Die optische Anregung der Anthrazenkristalle erfolgte bei einer Wellenlänge von $\lambda = 530 \text{ nm}$ ($h\nu = 2,34 \text{ eV}$) mit dem frequenzverdoppelten Neodymlaser, der eine maximale Ausgangsleistungsdichte von 40 MW cm^{-2} ($\approx 10,7 \cdot 10^{25} \text{ Photonen cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) erreichte und bei einer Wellenlänge von $\lambda = 694 \text{ nm}$ ($h\nu = 1,79 \text{ eV}$) mit dem Rubinlaser mit einer maximalen Ausgangsleistungsdichte von 300 MW cm^{-2} ($\approx 1 \cdot 10^{27} \text{ Photonen cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$). Die Impulsdauer T_L betrug beim frequenzverdoppelten Neodymlaser 15 ns bis 20 ns und beim Rubinlaser 20 ns bis 25 ns, was mit einer schnellen 125Ω Vakuumdiode (ITL, Anstiegszeit 0,2 ns) nachgeprüft wurde. Um die Ausgangsleistung der Laser messen zu können, wurde ein Teil des Laserlichts mit einer im Winkel von 45° in den Strahlengang gestellten Glasplatte ausgeblendet und anschließend mit einer hinter einer Streuscheibe befindlichen Photodiode (Valvo BPY 13 A, Anstiegszeit 2 ns) gemessen, wobei der von der Photodiode gelie-

ferte Stromimpuls auf einem Speicheroszillographen (Hughes Memo-Scope 104E) abgelesen werden konnte. Die Kalibrierung der Photodiode erfolgte über ein Laser-Kalorimeter-System (Laser Associates 4248), mit dem die gesamte auf den Kristall auftreffende Laserenergie gemessen wurde. Aus Laserimpulsform, Gesamtenergie und beleuchteter Kristallfläche ließ sich dann die maximale Laserleistungsdichte auf etwa $\pm 20\%$ genau bestimmen. Da sich die Ausgangsleistung des Lasers jedoch nicht beliebig abschwächen ließ, wurde die auf den Kristall treffende Strahlungsleistung durch Einschieben von Neutralglasfiltern (Schott und Gen.) in den Strahlengang variiert.

3. Experimentelle Ergebnisse

Anhand der Intensitätsabhängigkeit und der Impulsform des Photostroms wurden sowohl die Ladungsträgerbildung als auch der Ladungsträgertransport in Anthrazenkristallen bei Wellenlängen von 530 nm und 694 nm bis zu Strahlungsleistungsdichten von $I = 40 \text{ MW cm}^{-2}$ ($\pm 10,7 \cdot 10^{25}$ Photonen $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$) bzw. 300 MW cm^{-2} ($\pm 1 \cdot 10^{27}$ Photonen $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$) untersucht.

3.1. Photostromimpulse bei Anregung mit einem frequenzverdoppelten Neodymlaser ($\lambda = 530 \text{ nm}$)

Bestrahlte man $20\mu\text{m}$ bis $70\mu\text{m}$ dicke Anthrazenkristalle mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 530 \text{ nm}$, so erhielt man rechteckförmige Photostromimpulse, solange die Laserleistungsdichte

$I < 10^{25}$ Photonen $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ blieb (Abb. 2).

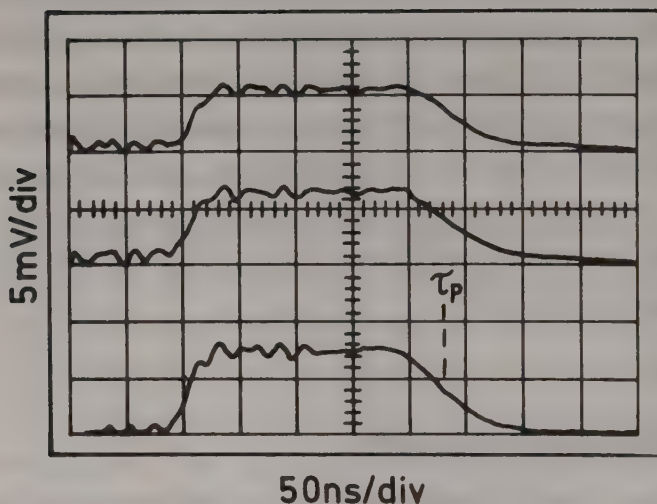


Abb. 2: Photostromimpulse bei Anregung mit einem frequenzverdoppelten Neodymlaser. (Kristalldicke: $d = 40\mu\text{m}$, Feldstärke: $F = 2,5 \cdot 10^4 \text{ Vcm}^{-1}$, Kontakte: 1 M KCl-Lösung) Laserleistungsdichte: $I = 4,5 \cdot 10^{24}$ Photonen $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$.

Dies zeigt an, daß hier eine an der Kristalloberfläche gebildete, im Vergleich zur Kristalldicke d sehr dünne, Ladungsträgerschicht zur Gegenelektrode wandert [6,17] .

Rechnet man aus der Kristalldicke d , dem äußeren Feld F und der Transitzeit T_p die Beweglichkeit der Ladungsträger aus, so erhält man einen Mittelwert von $\mu = (0,8 \pm 0,1) \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, was dem Literaturwert der Defektelektronenbeweglichkeit in C-Richtung entspricht, in der hier gemessen wurde.

Variierte man nun die Laserleistungsdichte I im Bereich $I < 10^{25} \text{ Photonen cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, so wuchs die Impulshöhe j_r linear oder etwas schwächer als linear mit I an (Abb. 3a). Wurde mit einem 470Ω Arbeitswiderstand gemessen, so konnten die Impulshöhen zu kleineren Laserleistungsschichten hin verfolgt werden, wo $j_r \sim I^{0,95}$ anstieg (Abb. 3b).

Die bei den Experimenten als Elektroden verwendeten KCl-, $\text{Na}_2 \text{ SO}_3$ - und Ce SO_4 - Lösungen hatten zwar bei kleinem I keinen Einfluß auf die Impulsform, jedoch auf die Impulshöhe. So wuchs der Photostromimpuls bei gleicher Laserleistungsdichte um mehr als das Dreifache an, wenn man die Kristalle anstatt mit einer 1 M KCl- mit einer verdünnten Cersulfatlösung (10^{-3} M Cer IV in $0,5 \text{ n H}_2 \text{ SO}_4$) kontaktierte. Eine 1 M Natriumsulfitlösung verminderte die Impulshöhe dagegen um mindestens einen Faktor 20. Wurden die Kristalloberflächen vor der Kontaktierung gar mit einem dünnen Ölfilm (DC 104 Diffusionspumpenöl) überzogen, so war kein Photostromimpuls mehr zu beobachten. Das gleiche Ergebnis erhielt man, wenn zwischen Kristall und Elektrolyt eine $3 \mu\text{m}$ dicke Hostaphanfolie gelegt und der Kontakt dadurch blockiert wurde. Da die kleinste noch beobachtbare Impulshöhe etwa

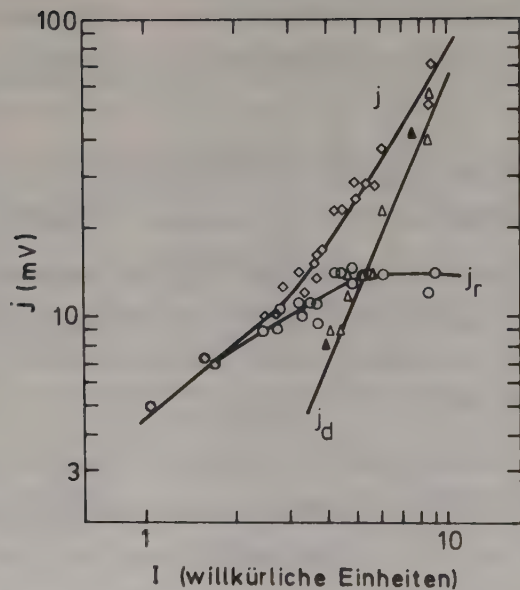


Abb. 3a: Impulshöhe des Photostroms als Funktion der Laserleistungsdichte I unter gleichen Bedingungen wie Abb. 2. Abszisse: 1 Einheit entspricht $4,5 \cdot 10^{24} \text{ Photonen cm}^{-2}\text{s}^{-1}$; Ordinate: 1 mV entspricht $4,2 \cdot 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$ ($R_A = 53 \Omega$); $\blacktriangle$ Werte, die mit blockierenden Elektroden gemessen wurden.

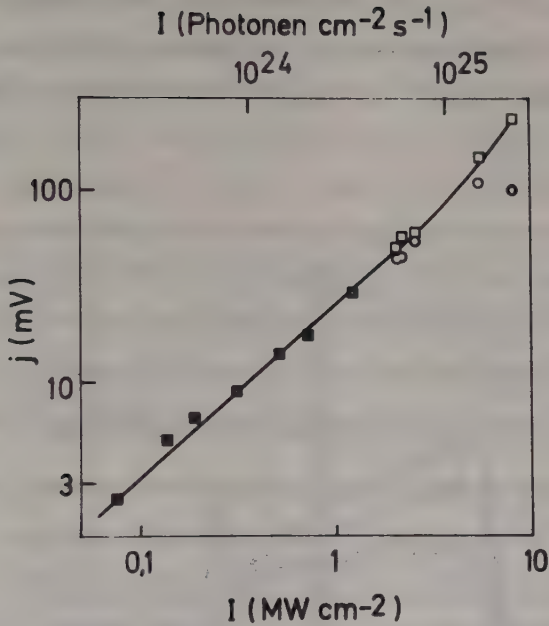


Abb. 3b: Impulshöhe des Photostroms als Funktion der Laserleistungsdichte I . ($d = 40\mu\text{m}$, $F = 3,8 \cdot 10^4 \text{ V cm}^{-1}$, Kontakte: 1 M KCl-Lösung, $R_A = 470 \Omega$) $\square$: Gesamtimpulshöhe j , $\circ$: Rechteckimpulsanteil j_r

2 mV betrug, lag bei einer Kontaktfläche von 5 mm^2 und einem Arbeitswiderstand von 470Ω die kleinste noch meßbare Stromdichte bei etwa $8 \cdot 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$. Daraus läßt sich nach $j = en\mu E$ mit $E \approx 5 \cdot 10^4 \text{ V cm}^{-1}$ eine Nachweisgrenze

für die Ladungsträgerdichte von etwa $8 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$ errechnen, was bei einer Kristalldicke von ungefähr $100 \mu\text{m}$ zu einer Flächendichte N von $8 \cdot 10^7$ Ladungsträgern cm^{-2} führt. Das heißt also, daß bei Verwendung blockierender Elektroden weniger als 10^8 Ladungsträger je cm^2 und Laserimpuls gebildet werden.

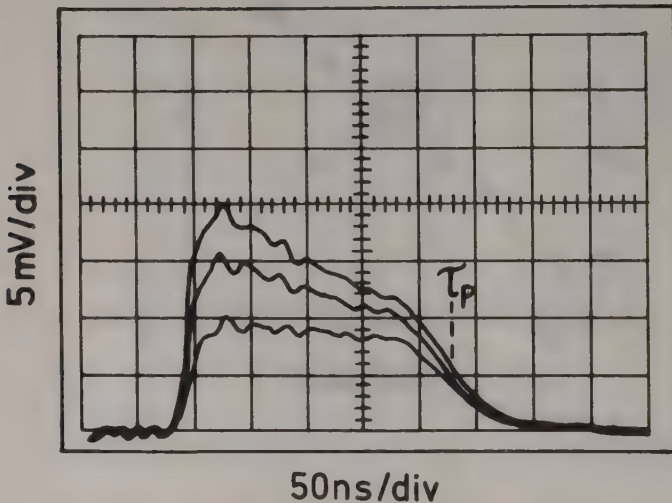


Abb. 4: Photostromimpulse bei Anregung mit einem frequenzverdoppelten Neodymlaser in Abhängigkeit von der Laserleistungsdichte I . Von oben: $I = 1,9 \cdot 10^{25} \text{ Photonen cm}^{-2}\text{s}^{-1}$, $1,6 \cdot 10^{25} \text{ Photonen cm}^{-2}\text{s}^{-1}$, $1,2 \cdot 10^{25} \text{ Photonen cm}^{-2}\text{s}^{-1}$. Sonst gleiche Bedingungen wie Abb. 2.

Erhöhte man die Laserleistungsdichte I über $10^{25} \text{ Photonen cm}^{-2}\text{s}^{-1}$, so änderte sich die Form des Photostromimpulses wie in Abb. 4 dargestellt. Während der relativ steile Impulsabfall zur Zeit T_p bei zunehmendem I noch erhalten bleibt,

scheint der anfängliche Rechteckimpuls j_r von einem dreieckförmigen Impuls j_d überlagert zu werden, wobei sich die Gesamtimpulslänge etwas vergrößert. Da nun aber solche dreieckförmigen Impulse gerade dann auftreten, wenn in einer Zeit $t \ll T_p$ Ladungsträger homogen im Volumen erzeugt werden, liegt es nahe, den Gesamtimpuls in einen rechteckförmigen Oberflächenanteil j_r und einen dreieckförmigen Volumenanteil j_d aufzuspalten. Dies wird weiterhin durch die Tatsache unterstützt, daß bei Verwendung von blockierenden Elektroden nur die dreieckförmige Photostromkomponente auftritt, die in ihrer Höhe mit dem dreieckförmigen Anteil des Gesamtimpulses übereinstimmt (Abb. 5).

Die Aufteilung des Photostromimpulses in einen Oberflächenanteil j_r und einen Volumenanteil j_d setzt allerdings voraus, daß keine Raumladungseffekte auftreten. Dies wurde auf drei verschiedene Weisen nachgeprüft. 1. Die Stromimpulse stiegen nicht zum Ende hin an, wie es bei raumladungsbegrenzten Impulsen üblich ist [6,18,19] . 2. Sowohl die transportierte Ladungsmenge als auch die aus der Transitzeit T_p berechneten Beweglichkeiten hingen nicht vom äußeren elektrischen Feld ab. 3. Auch bei den größten gemessenen Stromdichten erreichte das von der Raumladung aufgebaute Feld $F = \frac{e N}{\epsilon \epsilon_0}$ höchstens 10 % der äußeren Feldstärke, die im allgemeinen oberhalb von $2,5 \cdot 10^4 \text{ V cm}^{-1}$ lag. Raumladungsbegrenzte Photostromimpulse waren nur bei kleineren Feldstärken zu beobachten, besonders bei Verwendung von Cersulfatkontakten.

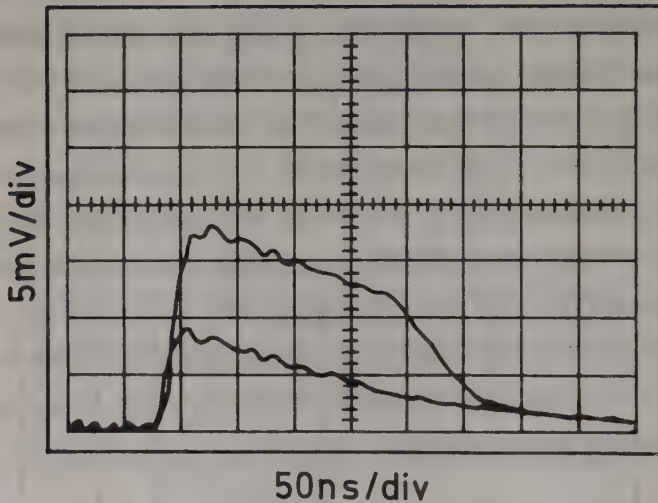


Abb. 5: Photostromimpulse bei Anregung mit einem frequenzverdoppelten Neodymlaser unter Verwendung verschiedener Kontakte. Großer Impuls: 1 M KCl-Lösung, kleiner Impuls: blockierende Elektrode. Laserleistungsdichte $I = 1,8 \cdot 10^{26} \text{ Photonen cm}^{-2}\text{s}^{-1}$. Sonst gleiche Bedingungen wie Abb. 2.

Um nun die beiden Photostromkomponenten j_r und j_d möglichst genau bestimmen zu können, wurde, wie in Abb. 6 dargestellt, vorgegangen. Der Volumenimpuls (2) setzt sich wegen der verschiedenen Beweglichkeiten von Löchern und Elektronen aus zwei Dreieckimpulsen zusammen, so daß die abfallende Impulsflanke bei Erreichen der Transitzeit T_p der schnelleren Löcher abknickt. Bei den Oberflächenimpulsen entspricht dieser Zeitpunkt dem Wendepunkt im abfallenden Im-

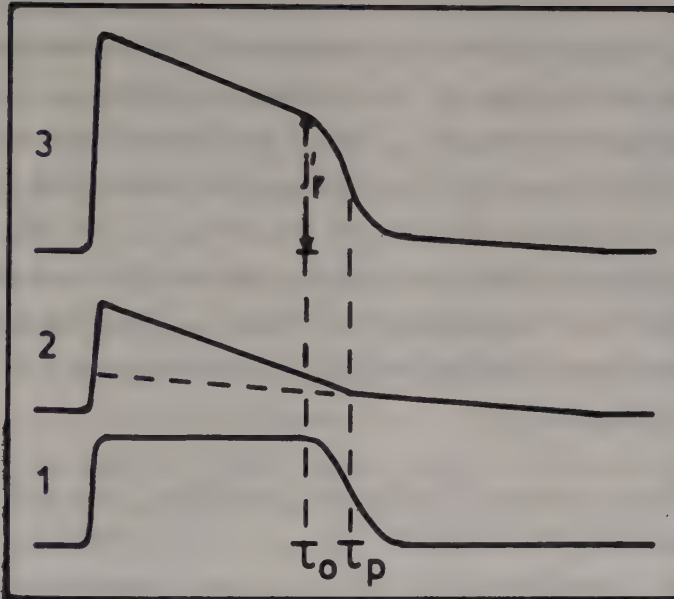


Abb. 6: Zusammensetzung eines Photostromimpulses (3) aus einem Volumen- (2) und einem Oberflächenimpuls (1).

pulsteil, da sich die anfänglich schmale Ladungsträgerschicht während des Transports durch Coulombabstoßung und Diffusion verbreitert [6]. Addiert man diesen Volumenimpuls (2) zum Oberflächenimpuls (1), so ergibt sich ein Gesamtimpuls (3), der genauso aussieht wie die in Abb. 4 dargestellten. Um nun aus (3) auf j_r rückschließen zu können, bestimmt man zunächst die Impulshöhe j'_r zur Zeit τ_0 , zu der der anfängliche Rechteckimpuls (1) abzufallen beginnt. j'_r enthält jedoch noch einen kleinen Volumenimpulsanteil, der

aber im allgemeinen weniger als $1/3$ der maximalen Impulshöhe (2) ausmacht (der Elektronenanteil des Volumenimpulses beträgt zur Zeit T_p $1/6$ der Gesamtimpulshöhe j_d).
Einen genaueren Wert für j_r erhält man jedoch, wenn man aus der Differenz zwischen der gesamten Impulshöhe j und j_r' einen Volumenanteil j_d' bestimmt und daraus j_d zur Zeit T ausrechnet. Da dieser Wert nur noch um etwa 10 % von der tatsächlichen Volumenimpulshöhe abweicht, kann auch der damit korrigierte Rechteckimpuls j_r höchstens um 10 % zu groß oder zu klein sein.

Trägt man nun sowohl die gesamte Impulshöhe j als auch die Volumen- und Oberflächenanteile j_d und j_r in Abhängigkeit von der Laserleistungsdichte I in doppeltlogarithmischer Darstellung auf (Abb. 3a), so erhält man folgendes Bild:
Während für $I < 10^{25}$ Photonen $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ die Kurve der Gesamtimpulshöhe j etwas schwächer als linear ansteigt, wächst ihre Steigung für $I > 10^{25}$ Photonen $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ immer stärker an. Dabei nähert sie sich einer Geraden, die den Volumenanteil j_d beschreibt. Aus dem Anstieg dieser Kurve ergibt sich für j_d eine Intensitätsabhängigkeit von $j_d \sim I^{2,7}$.
Zwei Meßwerte, die am gleichen Kristall mit blockierenden Elektroden erhalten wurden, hier mit $\blacktriangle$ gekennzeichnet, liegen etwa auf der gleichen Geraden wie die dreieckförmigen Impulsanteile j_d . Während also j_d mit etwa der dritten Potenz von I ansteigt, strebt j_r für $I > 10^{25}$ Photonen $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ einem Sättigungswert zu.

Bei diesem bisher beschriebenen Verhalten der Photostromimpulse konnten keine charakteristischen Unterschiede zwischen Sublimations- und Lösungskristallen festgestellt werden.

Die aus den Werten von j_p im Sättigungsbereich berechneten Ladungsträgerdichten schwankten zwar von Kristall zu Kristall zwischen $5 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ und $2 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, waren aber nicht charakteristisch für die beiden Kristallzuchtverfahren.

Wurde die Laserleistungsdichte bis zu etwa $4 \cdot 10^{25}$ Photonen $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ gesteigert, so stieg der Volumenanteil j_d so stark an, daß der steile Impulsabfall bei $t = T_p$ bezogen auf die Gesamtimpulshöhe j immer kleiner wurde, bis schließlich kein Oberflächenimpuls mehr nachzuweisen war (Abb. 7).

Um nun die Form des Volumenimpulses j_d bei höherem I besser analysieren zu können, wurde der störende Rechteckanteil j_r durch die Kontaktierung der Kristalle mit einer 1 M Na_2SO_3 - Lösung so stark unterdrückt, daß man an einem 50Ω Arbeitswiderstand nur noch den Volumenanteil messen konnte (Abb. 8a).

Die Intensitätsabhängigkeit dieser Volumenimpulse ist für einen $150 \mu\text{m}$ dicken Anthrazenkristall in Abb. 9a dargestellt. Solange die Ladungsträgerdichte $n < 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ bleibt, was etwa für $I \leq 3 \cdot 10^{25}$ Photonen $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ erfüllt ist, erhält man eine $j \sim I^3$ Beziehung, die ungefähr der Intensitätsabhängigkeit des Dreieckimpulsanteils bei denjenigen Impulsen entspricht, die noch einen Rechteckanteil enthalten (siehe Abb. 3a). Für $I > 3 \cdot 10^{25}$ Photonen $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ flacht die Steigung der Kurve zunächst ab, zeigt jedoch bei $I > 7 \cdot 10^{25}$ Photonen $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ einen erneuten Anstieg.

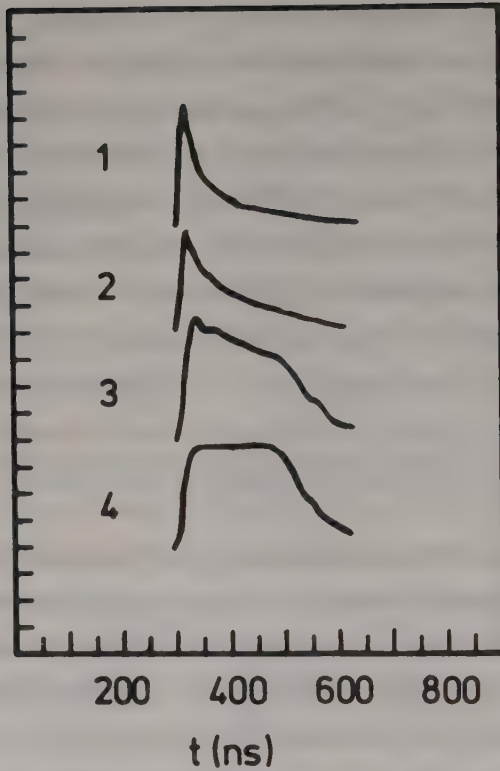


Abb. 7: Photostromimpulse, angeregt mit einem frequenzverdoppelten Neodymlaser bei verschiedenen Laserleistungsdichten ($d = 87 \mu\text{m}$, $F = 58 \text{ kV cm}^{-1}$, Kontakte: 1 M KCl-Lösung). (1) $I = 5,2 \cdot 10^{25} \text{ Photonen cm}^{-2}\text{s}^{-1}$, Ordinate: 0,2 V / div.; (2) $3,8 \cdot 10^{25} \text{ Photonen cm}^{-2}\text{s}^{-1}$, 0,1 V / div.; (3) $1,7 \cdot 10^{25} \text{ Photonen cm}^{-2}\text{s}^{-1}$, 20 mV / div.; (4) $0,6 \cdot 10^{25} \text{ Photonen cm}^{-2}\text{s}^{-1}$, 10 mV / div.

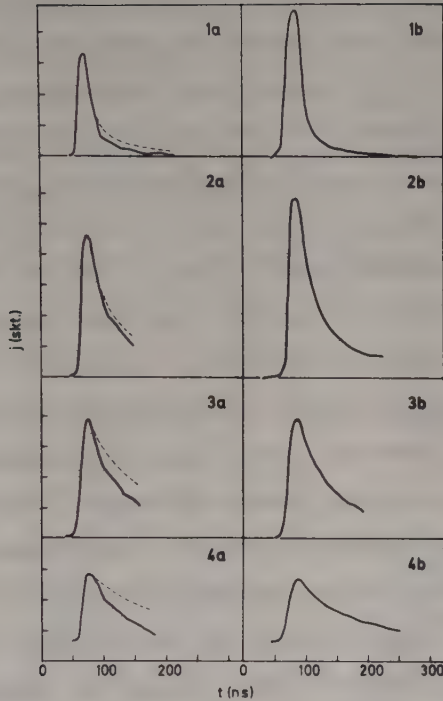


Abb. 8: Photostromimpulsformen in Abhängigkeit von der Strahlungsleistungsdichte I bei Anregung mit einem frequenzverdoppelten Neodymlaser (a) und einem Rubinlaser (b) unter jeweils gleichen äußeren Bedingungen. Gestrichelte Kurven: nach Gl. 14 und 15 berechneter Stromverlauf. ($d = 150 \mu\text{m}$, $F = 5,3 \cdot 10^4 \text{ Vcm}^{-1}$, Kontakte: $1 \text{ M Na}_2\text{SO}_3$ -Lösung). 1. (a) $I = 9,4 \cdot 10^{25} \text{ Photonen cm}^{-2}\text{s}^{-1}$, (b) $I = 1,5 \cdot 10^{25} \text{ Photonen cm}^{-2}\text{s}^{-1}$, Ordinate: $0,5 \text{ V/Skt.}$; 2. (a) $5,9 \cdot 10^{25} \text{ Photonen cm}^{-2}\text{s}^{-1}$, (b) $5,4 \cdot 10^{25} \text{ Photonen cm}^{-2}\text{s}^{-1}$, $0,2 \text{ V/Skt.}$; 3. (a) $2,9 \cdot 10^{25} \text{ Photonen cm}^{-2}\text{s}^{-1}$, (b) $3,1 \cdot 10^{25} \text{ Photonen cm}^{-2}\text{s}^{-1}$, 50 mV/Skt. ; 4. (a) $2,7 \cdot 10^{25} \text{ Photonen cm}^{-2}\text{s}^{-1}$, (b) $2,5 \cdot 10^{25} \text{ Photonen cm}^{-2}\text{s}^{-1}$, 50 mV/Skt. 1 V entspricht einer Ladungsträgerdichte von $5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$.

Dieser Anstieg ist zugleich mit einer Veränderung der Impulsform verbunden, und zwar wächst jetzt aus dem durch Rekombinationseffekte abgerundeten Volumenimpuls eine kurze Impulsspitze j_p' heraus, wie man aus Abb. 8a erkennen kann. Die Halbwertsbreite der Impulsspitze beträgt etwa 20 ns bis 30 ns, unabhängig von der Laserleistungsdichte I und der Größe des elektronischen Feldes F , und ist somit etwas größer als die Halbwertsbreite T_L des Laserimpulses. Mit zunehmendem I steigt dieser Peak j_p' wesentlich schneller an als der restliche Impuls. Waren die Kristalle dünner als $30\text{ }\mu\text{m}$, so konnte bei hohen Laserleistungsdichten schließlich nur noch die kurze Impulsspitze beobachtet werden. Störungen des anfänglich dreieckförmigen Stromimpulses durch bimolekulare Ladungsträgerrekombinationen und Raumladung, die sich aufgrund der verschiedenen Elektronen- und Löcherbeweglichkeit aufbaut, machen es unmöglich, weiterhin zwischen Elektronen- und Löcherimpuls zu unterscheiden. Es kann daher nicht entschieden werden, ob die während des kurzen Stromimpulses transportierte Ladung, dem Elektronen- oder Löcheranteil der normalen Photostromimpulse entnommen wird.

Die Aufteilung des Gesamtimpulses j (j entspricht dem früheren j_d) in einen Peakanteil j_p' und einen Restanteil j_p , der der Impulshöhe an der Stelle entspricht, an der die Impulsspitze j_p' mit einem Knick in den "Dreieckimpuls" einmündet (Abb. 8a), erfolgt so, daß $j = j_p + j_p'$ gilt. Trägt

man nun die Höhe dieser beiden Photostromkomponenten als Funktion der Laserleistungsdichte I in doppeltlogarithmischer Darstellung auf (Abb. 9b), so erhält man zwei Kurven, von denen sich die eine, j_p , mit zunehmendem I einem $j_p \sim I$ Verhalten nähert, wohingegen die andere, j'_p , zunächst mit der dritten Potenz von I ansteigt und dann langsam flacher wird ($j'_p \sim I^{2,5}$).

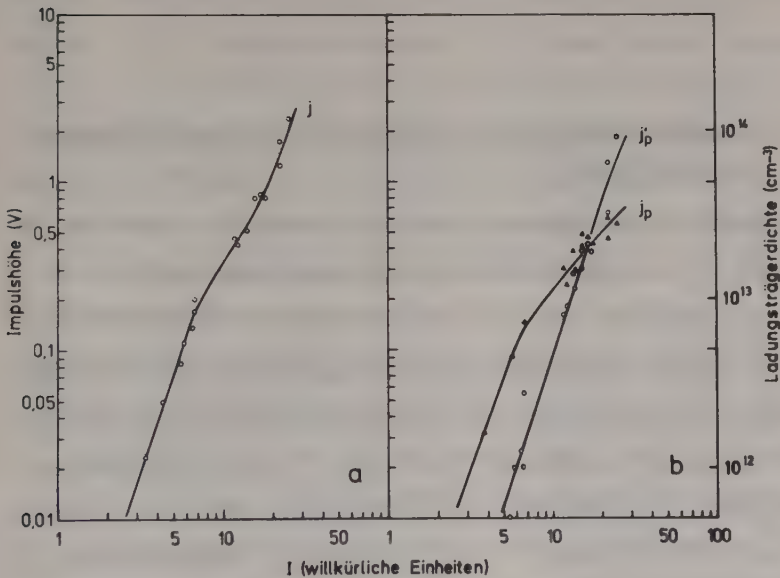


Abb. 9: a: Gesamte Impulshöhe j des Photostroms als Funktion der Laserleistungsdichte I unter gleichen Bedingungen wie Abb. 8a. Abszisse: 1 Einheit entspricht $4,3 \cdot 10^{24}$ Photonen $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$.
b: Photostromkomponente j_p und j'_p als Funktion der Laserleistungsdichte I .

Mittelt man über die an verschiedenen Kristallen gemessenen Werte, so ergibt sich für die beiden Stromkomponenten eine $j_p \sim I^m$ bzw. eine $j_p' \sim I^{m+1}$ Beziehung mit $m \approx 1,5$.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß die hier beschriebene Intensitätsabhängigkeit des Photostroms und das Auftreten einer Impulsspitze sowohl an Lösungs- als auch an Sublimationskristallen gemessen werden konnte, wobei sowohl Na_2SO_3 - als auch KCl-Lösungen zur Kontaktierung benutzt wurden.

3.2. Photostromimpulse bei Anregung mit einem Rubinlaser ($\lambda = 694 \text{ nm}$)

Wurden die Anthrazenkristalle mit einem Rubin- ($\lambda = 694 \text{ nm}$) anstatt mit einem frequenzverdoppelten Neodymlaser ($\lambda = 530 \text{ nm}$) angeregt, so unterschieden sich die Photoströme sowohl in der Impulsform als auch in der Intensitätsabhängigkeit der Impulshöhe. Zum Beispiel konnten bei kleineren Laserleistungsdichten unabhängig von den hier benutzten Elektrolytkontakten keine Rechteckimpulse beobachtet werden, und zwar auch dann nicht, wenn mit einem 470Ω Arbeitswiderstand gemessen wurde. Aus einem Vergleich der mit 470Ω aufgenommenen 530 nm - und 694 nm - Photostromimpulse kann man daher schließen, daß bei einer 694 nm - Anregung die an der Oberfläche erzeugte Ladungsträgerkonzentration um mindestens einen Faktor 10 kleiner sein muß als bei einer 530 nm - Anregung. War $I < 10^{25} \text{ Photonen cm}^{-2}\text{s}^{-1}$, so zeigte der Photostrom immer die vom Kontakt-

material unabhängige, für die Ladungsträgererzeugung im Volumen charakteristische Dreieckform. Erhöhte man die Laserleistungsdichte über 10^{25} Photonen $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$, so rundete sich die abfallende Impulsflanke mit wachsendem I unter dem Einfluß der Ladungsträgerrekombination immer mehr ab, wodurch sich gleichzeitig auch die Halbwertsbreite der Impulse verkürzte, bis sie schließlich den Wert des Laserimpulses erreichte (Abb. 8b). Dabei zeigte sich, daß diese Halbwertsbreiten im Gegensatz zu den spannungsunabhängigen Halbwertsbreiten der bei $\lambda = 530$ nm gemessenen Impulsspitzen j_p^i mit wachsendem äußeren Feld immer kürzer wurden (Abb. 10). Weiterhin waren die sich dem Volumenimpuls überlagernden, etwa 30 ns breite Impulse, wie sie bei der optischen Anregung mit dem frequenzverdoppelten Neodymlaser auftraten, hier nicht zu beobachten, obwohl die maximale Laserleistungsdichte mit $I \approx 10^{27}$ Photonen $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ um etwa eine Zehnerpotenz höher lag.

Trägt man nun die Impulshöhe j des Photostroms wieder als Funktion der Laserleistungsdichte I in doppeltlogarithmischer Darstellung auf (Abb. 11a), so erkennt man, daß der Photostrom mit der dritten Potenz von I ansteigt, solange die Ladungsträgerdichte $n < 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ bleibt, was im Mittel etwa für $I < (3 \pm 1) 10^{25}$ Photonen $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ noch erfüllt ist. Zu größeren Laserleistungsdichten hin flacht sich die Kurve ab, was wiederum auf Ladungsträgerrekombination zurückzuführen ist. Wesentlich ist jedoch, daß im Gegensatz

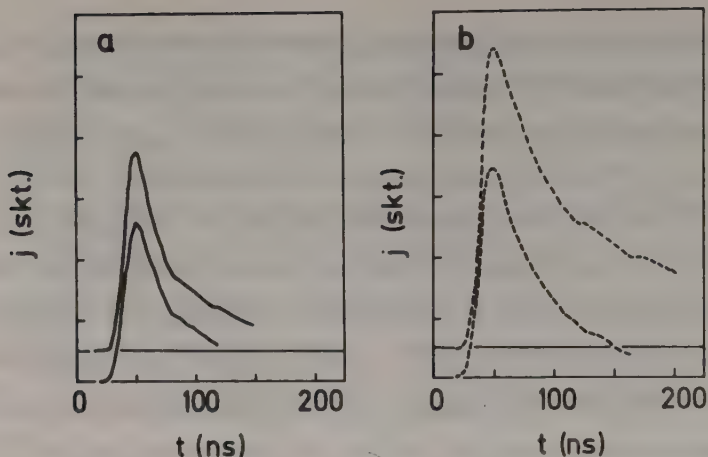


Abb. 10: Photostromimpulsform in Abhängigkeit von der Feldstärke bei Anregung mit einem frequenzverdoppelten Neodymlaser (a) und einem Rubinlaser (b). Obere Impulse: $F = 6,1 \cdot 10^3 \text{ Vcm}^{-1}$, untere Impulse: $F = 5,3 \cdot 10^4 \text{ Vcm}^{-1}$. ($d = 150 \mu\text{m}$, Kontakte: $1 \text{ M Na}_2\text{SO}_3$ - Lösung).

zu dem Verhalten bei einer 530 nm - Anregung mit wachsendem I kein erneuter Anstieg zu verzeichnen ist. Auch Messungen, die an anderen Kristallen bis zu Intensitäten von $I \approx 10^{27} \text{ Photonen cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ durchgeführt wurden, ließen keinen Wiederanstieg der $j(I)$ Kurve erkennen (Abb. 11 b).

Ein Einfluß der hier verwendeten Kontaktmaterialien oder des Kristallzuchtverfahrens auf Impulsform und Intensitätsabhängigkeit der Photoströme konnte im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht beobachtet werden.

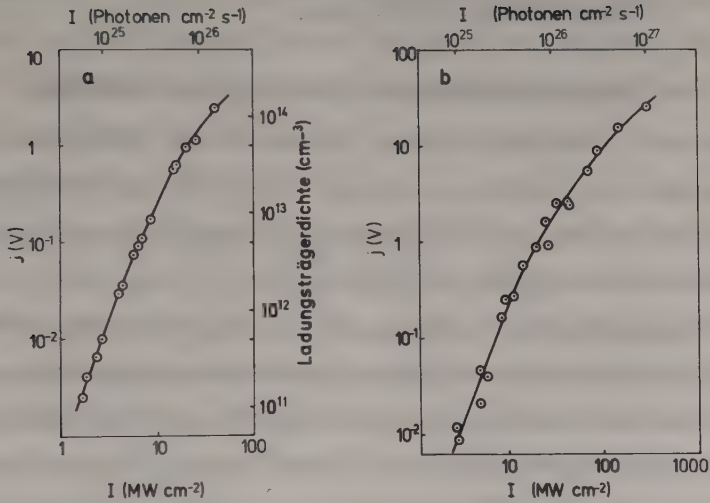


Abb. 11: Impulshöhe des Photostroms als Funktion der Laserleistungsdichte bei Anregung mit einem Rubinlaser. a: Lösungskristall wie in Abb. 8b ($d = 150 \mu\text{m}$, $F = 5,3 \cdot 10^4 \text{ Vcm}^{-1}$, Kontakte: 1 M Na_2SO_3 -Lösung) b: Schmelzkristall ($d = 200 \mu\text{m}$, $F = 5 \cdot 10^4 \text{ Vcm}^{-1}$, Kontakte: 1 M KCl -Lösung)

4. Diskussion der Meßergebnisse

=====

4.1. Mögliche Prozesse der Ladungsträgererzeugung

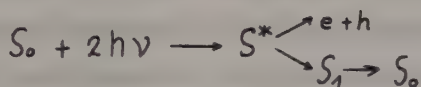
Bevor mit der eigentlichen Diskussion der Meßergebnisse begonnen wird, scheint es sinnvoll zu sein, zunächst erst einmal diejenigen Prozesse kurz zusammenzufassen, die in Anthrazenkristallen zur Photoleitung führen, falls mit Licht der Wellenlänge 530 nm bzw. 694 nm angeregt wird. Herrscht Eigenleitung vor, so können freie Ladungsträgerpaare nur noch durch Wechselwirkung mehrerer Teilchen erzeugt werden, da die Photonenenergie von 2,34 eV bzw. 1,79 eV nicht für einen Band-Band-Übergang ($E_B \approx 4 \text{ eV}$ [20]) ausreicht. Bei dieser Energie ist eine Ladungsträgerbildung aufgrund eines Einquantenvorgangs nur über Photoinjektion oder optische Befreiung von Ladungsträgern aus Haftstellen möglich.

Wie aus Photostrommessungen mehrerer Autoren [4,5,21,22] hervorgeht, werden die in dem hier diskutierten Energiebereich zur Eigenleitung beitragenden Ladungsträgerpaare im wesentlichen über (i) Zweiphotonenabsorption, (ii) Photoionisation von Exzitonen und (iii) Exziton-Exziton-Wechselwirkung erzeugt.

(i) Zweiphotonenabsorption mit anschließender Autoionisation des angeregten Zustands

Ist die Gesamtenergie zweier Photonen größer als der Bandabstand E_B , so können durch Zweiquantenübergänge metastabi-

le Zustände S^* angeregt werden, die anschließend durch Autoionisation ein freies Elektron-Loch-Paar bilden oder aber über interne Konversion in den S_1 -Zustand übergehen, von wo aus dann unter Emission eines Lichtquants wieder der Grundzustand S_0 erreicht wird.



Die bisher für den Autoionisationsprozeß aus Photostrommessungen abgeschätzten Ladungsträgerausbeuten η differieren um fast zwei Zehnerpotenzen. So liegen die Werte für Einphotonenübergänge bei etwa 10^{-4} [23,24], während sie für Zweiphotonenübergänge zwischen $2 \cdot 10^{-6}$ [4] und $8 \cdot 10^{-5}$ [4,21] schwanken. Diese starken Abweichungen lassen sich weder auf die Art des Übergangs noch auf die Energie des S^* -Zustands zurückführen. Denn, angenommen der S^* -Zustand unterscheidet sich zunächst bei Ein- und Zweiphotonenübergängen, so sollte das "Erinnerungsvermögen" an den Anregungsmechanismus durch Schwingungskopplung rasch verlorengehen. Weiterhin kann auch die energetische Lage des S^* -Zustands den Unterschied nicht erklären, da sie bei den unter [4] und [23,24] gemessenen Ausbeuten etwa die gleiche war (4,64 eV bzw. 4,46 eV und 4,86 eV). Die Ursache der Abweichungen ist wahrscheinlich in den verschiedenen Meßmethoden und Meßfehlern zu suchen. Insbesondere ist hier der Absolutwert des Wirkungsquerschnitts für Doppelphotonenabsorption zu nennen, der durchaus mit einem Fehler von

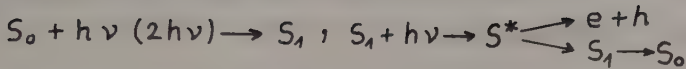
einer Größenordnung behaftet sein kann. Für die hier durchzuführenden Abschätzungen wird ein mittlerer Wert von $\eta \approx 10^{-5}$ angenommen, wobei jedoch jeweils der Einfluß einer größeren oder kleineren Ausbeute diskutiert wird. Zu erwähnen bleibt noch, daß sich die im Experiment gemessene Autoionisationsausbeute η von der primären η_0 unterscheidet, da ja nur die Ladungsträgerpaare nachgewiesen werden können, die nach erfolgter Autoionisation noch genügend Energie besitzen, dem von der Gegenladung aufgebauten Coulombpotential zu entkommen. Nach der Onsager Theorie (siehe Ref. [20,23]) läßt sich dies für kleine Feldstärken F durch die Beziehung

$$\eta = \eta_0 \left[1 + \frac{e^3 F}{8\pi\epsilon\epsilon_0(kT)^2} \right] \exp \left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r_{th} kT} \right)$$

beschreiben, wobei r_{th} dem energieabhängigen Thermalisierungsradius des Elektron-Loch-Paares entspricht. Dieser Radius und damit auch die Ausbeute η sind jedoch für den Energiebereich $4,2 \text{ eV} < E < 5,04 \text{ eV}$ etwa konstant [25] .

(ii) Photoionisation von Exzitonen

Bei diesem Prozeß werden z.B. relaxierte S_1 -Exzitonen, die über Ein- oder Zweiphotonenabsorption erzeugt worden sind, durch Absorption eines weiteren Photons in metastabile S^* -Zustände mit $E > E_B$ gehoben, die wieder wie im vorhergehenden Fall in ein Elektron-Loch-Paar dissoziieren oder über interne Konversion in den S_1 -Zustand zurückgeführt werden.



Es wurde experimentell nachgewiesen, daß dieser Prozeß in erster Linie für die Ladungsträgererzeugung mit Rubinlasern ($\lambda = 694 \text{ nm}$) verantwortlich ist [26,27]. Der dabei gemessene Wirkungsquerschnitt für die Ladungsträgerbildung durch Photoionisation von S_1 -Exzitonen liegt für Photonen der Wellenlänge $\lambda = 694 \text{ nm}$ zwischen $6 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ [27] und $2 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$ [26] und für $\lambda = 530 \text{ nm}$ zwischen $4 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2$ [4] und $2 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$ [22]. (Der Wert $2 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$ wurde als obere Grenze für $420 \text{ nm} \leq \lambda \leq 500 \text{ nm}$ angegeben)

Auf gleiche Weise können natürlich auch Triplettexzitonen durch Absorption eines Photons ionisiert werden, nur muß hier die Photonenenergie wegen der kleineren Triplettenenergie ($E_T \approx 1,83 \text{ eV}$) entsprechend höher sein. So erhält man für eine Wellenlänge von 550 nm einen Wirkungsquerschnitt von $4 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2$ [28].

(iii) Exziton-Exziton-Wechselwirkung

Auch durch Wechselwirkung zweier Singulettexzitonen kann genügend Energie aufgebracht werden, um metastabile S^* -Zustände mit einer Energie $> E_B$ zu erzeugen, wobei ein Exziton die gesamte Anregungsenergie übertragen bekommt, das andere gelöscht wird. Wie in den vorangegangenen Fällen haben die S^* -Zustände die Möglichkeit, entweder durch

Autoionisation Ladungsträger zu bilden, oder aber in den S_1 -Zustand zurückzukehren.



Darüber hinaus gibt es in der Literatur auch Hinweise auf Ladungsträgererzeugung durch Singulett-Triplett-Wechselwirkung mit anschließender Autoionisation des angeregten Zustands [29]. Die für diesen Prozeß abgeschätzte Ionisationsrate $\alpha_{ST} = \eta \gamma_{ST}$ (γ_{ST} : Geschwindigkeitskonstante der S_1 - T_1 Wechselwirkung) von etwa $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [29] ist etwas niedriger als die zwischen $2 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [30] und $8 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [4] liegenden Werte für die S_1 - S_1 Wechselwirkung. Die hier beschriebene Ladungsträgerbildung durch S_1 - S_1 Wechselwirkung tritt immer zusammen mit den beiden anderen Prozessen (i) und (ii) auf, bei denen ja auch S_1 Exzitonen vorhanden sind. Welche dieser drei Mechanismen nun die Erzeugung der Ladungsträger am stärksten beeinflusst, hängt erstens von der Energie der Photonen und zweitens von der Strahlungsleistungsdichte I ab, was später noch eingehender diskutiert werden wird.

Während bei den bisherigen Prozessen jeweils Elektron-Loch-Paare gebildet wurden, sollen nun noch kurz Mechanismen erwähnt werden, bei denen nur Ladungsträger eines Vorzeichens an der Kristalloberfläche erzeugt werden. So können sowohl

Singulett- als auch Triplettexzitonen zur Oberfläche diffundieren und dort am Kontakt dissoziieren, wobei ein freies Defektelektron im Valenzband gebildet wird [31] . Darüber hinaus ist es möglich, sowohl an der Oberfläche als auch im Volumen Ladungsträger aus Haftstellen zu befreien, indem sie entweder mit Exzitonen [32, 33] oder direkt mit den eingestrahlten Photonen [34] in Wechselwirkung treten. Auch kann Photoimission von Ladungsträgern aus dem Kontaktmaterial dazu beitragen, freie Elektronen oder Löcher im Kristall zu erzeugen.

4.2. Kinetik der Ladungsträgererzeugung

In einem Spektralbereich, in dem optische Übergänge nur durch Zweiphotonenabsorption angeregt werden können, wird die zur Eigenleitung beitragende Ladungsträgerkonzentration bei einer festen Anregungsenergie gleichzeitig durch alle drei in Kapitel 4.1. aufgeführten Prozesse (i), (ii) und (iii) gebildet. Zur Interpretation der Meßergebnisse ist es daher notwendig, die Kinetik dieser Mechanismen ausführlich zu diskutieren. Dabei wird besonders auf die Stationaritätsbedingungen der Exzitonen- und Ladungsträgerkonzentration eingegangen, weil diese in der Literatur im allgemeinen nicht hinreichend berücksichtigt werden [4] .

4.2.1. Ladungsträgererzeugung mit einem frequenzverdoppelten Neodymlaser ($\lambda = 530 \text{ nm}$, $\lambda = 2,34 \text{ eV}$)

4.2.1.1. Ladungsträgerausbeute:

Wie schon erwähnt, erfolgt die Ladungsträgererzeugung bei den drei obengenannten Prozessen immer durch Autoionisation eines metastabilen S^* -Zustandes. Deshalb soll zunächst nachgeprüft werden, bis zu welchen S^* -Konzentrationen die primäre Autoionisationsausbeute η_0 noch unabhängig von dieser Konzentration und damit zugleich auch unabhängig von der Laserleistungsdichte I ist.

Vergleicht man die verschiedenen S^* -Vernichtungsprozesse miteinander, so stellt man fest, daß bis zu S^* -Dichten von

10^{18} cm^{-3} die interne Konversion ($S^* \xrightarrow{k_T} S_1$) alle anderen Mechanismen um mindestens eine Zehnerpotenz übertrifft. Die zeitliche Konzentrationsänderung läßt sich in diesem Fall durch die einfache Differentialgleichung

$$(2) \quad \frac{d[S^*]}{dt} = G - (k_r + k_{A2})[S^*]$$

beschreiben, woraus man durch Integration die Lösung

$$(3) \quad [S^*] = \frac{G}{k_{A2} + k_r} (1 - e^{-(k_{A2} + k_r)t})$$

erhält, falls die Generationsrate G nicht explizit von der Zeit abhängt ($k_T \approx 10^{12} \text{ s}^{-1}$ beschreibt die Geschwindigkeitskonstante der internen Konversion und k_{A1} die Geschwindigkeitskonstante der Autoionisation). Aus Gl. 3 geht hervor, daß die Gleichgewichtskonzentration

$$[\tilde{S}^*] = \frac{G}{k_{A2} + k_r}$$

schon in einer Zeit $t < 10^{-11} \text{ s}$ erreicht wird und somit $[\tilde{S}^*]$ unmittelbar G und damit auch der Laseranregung ($T_L \approx 20 \text{ ns}$) folgen kann, falls sich G während 10^{-11} s nicht wesentlich ändert. Unter dieser Bedingung ist es bei den hier auftretenden Laserleistungsdichten $I < 300 \text{ MW cm}^{-2}$ unmöglich, auch nur annähernd eine S^* -Dichte von 10^{18} cm^{-3} zu erreichen. Der Ausdruck für die Ladungsträgerausbeute vereinfacht sich dann nach Gl. (3) zu

$$\eta_0 = \frac{k_{A2}}{k_r + k_{A2}}$$

und ist so unabhängig von I .

Daher erhält man für die Erzeugungsrate der Ladungsträger

$$\frac{dn}{dt} = k_{AJ} [S^*]$$

mit $G = (k_r + k_{AJ}) [S^*]$ und unter Berücksichtigung

von Gl. (1) die Beziehung (4a) $\frac{dn}{dt} = \eta G(t)$

Diese Gleichung muß nun für alle oben erwähnten Prozesse gelöst werden, deren Energie ausreicht, einen metastabilen Zustand mit $E > E_B$ anzuregen, wie die Zweiphotonenabsorption $G = \sigma N_0 I^2$, die Photoionisation relaxierter S_1 -Exzitonen $G = \sigma_{S\phi} [S_1] I$, die Singulett-Singulett-Wechselwirkung $G = \frac{1}{2} \gamma_{SS} [S_1]^2$, die Photoionisation von Triplettexzitonen $G = \sigma_{T\phi} [T_1] I$ und schließlich noch die Singulett-Triplett-Wechselwirkung $G = \gamma_{ST} [S_1] [T_1]$, was insgesamt zur Gleichung

$$(4b) \quad \frac{dn}{dt} = \eta_{AJ} \sigma N_0 I^2 + \eta_{S\phi} \sigma_{S\phi} [S_1] I + \eta_{SS} \frac{1}{2} \gamma_{SS} [S_1]^2 \\ + \eta_{T\phi} \sigma_{T\phi} [T_1] I + \eta_{ST} \gamma_{ST} [S_1] [T_1]$$

führt.

(Dabei bedeuten: σ : Zweiphotonenabsorptionwirkungsquerschnitt, N_0 : Moleküldichte, $\sigma_{S\phi}$ und $\sigma_{T\phi}$: Wirkungsquerschnitt der Photoionisation von Singulett- und Triplettexzitonen und η die jeweilige Ladungsträgerausbeute)

Bevor man jedoch mit der Lösung von Gl. 4 beginnen kann, muß zunächst erst einmal die Singulett- und Triplettexzitonenkonzentration berechnet werden.

4.2.1.2. Exzitonenkinetik

Regt man einen Anthrazenkristall mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 530 \text{ nm}$ an, so werden Singulettexzitonen im wesentlichen durch Relaxation der S^* -Exzitonen oder durch Triplett-Triplett-Wechselwirkung gebildet und sowohl durch Fluoreszenz und Intersystem Crossing als auch durch Singulett-Singulett-, Singulett-Ladungsträger- und Singulett-Triplett-Wechselwirkung wieder vernichtet, so daß man die Beziehung

$$(5) \quad \frac{d[S_1]}{dt} = \sigma N_0 J^2 + \frac{1}{2} \gamma_{TT} [T_1]^2 - \beta [S_1] - k_{sc} [S_1] - \frac{1}{2} \gamma_{ss} [S_1]^2 - \gamma_{SL} [S_1] n - \gamma_{ST} [S_1] [T_1]$$

erhält, wobei γ_{TT} und γ_{SL} die Geschwindigkeitskonstanten für die Triplett-Triplett- bzw. Singulett-Ladungsträger-Wechselwirkung darstellen.

Man kann nun abschätzen, inwieweit Triplettexzitonen, die entweder über Intersystem Crossing aus Singulettexzitonen oder direkt durch optische Anregung des $S_0 - T_1$ Übergangs erzeugt werden, die Kinetik der Singulettexzitonen beeinflussen. Bei einer Laserleistungsdichte $I = 10 \text{ MW cm}^{-2}$ ($2,7 \cdot 10^{25} \text{ Photonen cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) und einer Absorptionskonstante von $\alpha = 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ können während der Impulsdauer

$T_L = 20 \text{ ns}$ etwa $5 \cdot 10^{13}$ Triplets durch direkte optische Anregung und maximal $[T_1]_{jc} = k_{jc} [S_1] T_L$ Triplets über Intersystem Crossing gebildet werden, was mit $\gamma_{TT} \approx 5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [35,36], $\beta = 5 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$, $\sigma = 6 \cdot 10^{-49} \text{ cm}^4 \text{ s}$ [4], $N_0 = 4 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ und $[S_1] \leq \frac{\sigma N_0 J^2}{\beta}$ einen Wert $[T_1]_{jc} < 2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ergibt. Mit einer gesamten Tripletdichte von $2,5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ erhält man dann $\frac{1}{2} \gamma_{TT} [T_1]^2 = 1,5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, was mit $\sigma N_0 J^2 = 1,7 \cdot 10^{24} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ zu $\frac{1}{2} \gamma_{TT} [T_1]^2 < \sigma N_0 J^2$ führt.

Diese Bedingung ist im ganzen hier diskutierten Bereich

$0,2 \text{ MW cm}^{-2} \leq J \leq 100 \text{ MW cm}^{-2}$ erfüllt, da die Triplettkonzentration mindestens mit der zweiten aber höchstens mit der dritten Potenz von I ansteigt. Darüber hinaus kann für den gleichen Bereich der Laserleistungsdichte auch die Singulett-Triplett-Wechselwirkung gegenüber der Singulett-Singulett-Wechselwirkung vernachlässigt werden —

$\frac{1}{2} \gamma_{ST} [S_1] [T_1] < \frac{1}{2} \gamma_{SS} [S_1]^2$ — da erstens $\gamma_{ST} < \frac{1}{2} \gamma_{SS}$ ($\gamma_{ST} = 7 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [35], $\frac{1}{2} \gamma_{SS} = 6 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [4,37]) und zweitens $[T_1] < [S_1]$, was auch dann noch erfüllt ist, wenn bei kleinen Laserleistungsdichten die Triplets im wesentlichen durch direkte optische Übergänge erzeugt werden. So ergibt sich z.B. für $I = 0,2 \text{ MW cm}^{-2}$ eine Singulettkonzentration von $8 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ und eine maximale Triplettkonzentration von etwa $1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$.

Mit $\eta_{ST} \gamma_{ST} < \eta_{SS} \gamma_{SS}$ [4,29] und $\eta_{S\phi} \sigma_{S\phi} \approx \eta_{T\phi} \sigma_{T\phi}$ [4,28] ist daher nachgewiesen, daß im vorliegenden Fall die Triplettexzitonen weder an der Singulett- noch an der Ladungsträgerproduktion (Gl. 4b) beteiligt sind.

Da weiterhin wegen der kleinen Ladungsträgerausbeuten $\eta \approx 10^{-4}$ die Ladungsträgerkonzentration n sehr klein gegenüber der Singulettedichte sein sollte, folgt mit

$$\gamma_{ss} \approx \gamma_{sl} \quad (\gamma_{sl} \approx 10^{-7} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1} [7]) \quad \gamma_{sl} [S_1] n \ll \frac{1}{2} \gamma_{ss} [S_1]^2.$$

Zusammen mit $\beta \ll k_{gc}$ ($k_{gc} \approx 2 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} [38]$)

vereinfacht mit Gl. (5) dann zu

$$(6) \quad \frac{d[S_1]}{dt} = \sigma N_0 I^2 - \beta_1 [S_1] - \frac{1}{2} \gamma_{ss} [S_1]^2$$

Zur weiteren Vereinfachung dieser Differentialgleichung (6) werden nun drei Fälle unterschieden:

Fall a) $\beta [S_1] \gg \frac{1}{2} \gamma_{ss} [S_1]^2$, falls $[S_1] \leq 10^{14} \text{ cm}^{-3}$

Fall b) $\beta [S_1] \approx \frac{1}{2} \gamma_{ss} [S_1]^2$, falls $10^{14} \text{ cm}^{-3} < [S_1] < 8 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$

Fall c) $\beta [S_1] \ll \frac{1}{2} \gamma_{ss} [S_1]^2$, falls $[S_1] \geq 7,5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$,

wobei die Zeichen $\ll$ bzw. $\gg$ mindestens eine Zehnerpotenz beinhalten. Im Fall a) wird also die Exzitonenkinetik durch den monomolekularen und im Fall c) durch den bimolekularen Singulettzerfall bestimmt. Im Übergangsbereich, Fall b), läßt sich Gl. (6) im Gegensatz zu den beiden anderen Bereichen nicht weiter vereinfachen, so daß man hier keine genaueren Aussagen über die Intensitätsabhängigkeit der Singulettexzitondichte machen kann, da dies eine Integration der Differentialgleichung (6) erfordern würde. Für jeden der drei Fälle soll nun die Singulettexzitonenkonzentration und die mit Gl. (4b) sich daraus ergebende

Ladungsträgererzeugungsrate berechnet werden.

4.2.1.3. Singulettexzitonenkonzentration und Ladungsträgererzeugung

Fall a): Mit den oben durchgeführten Vereinfachungen folgt aus Gl. (6)

$$\frac{d[S_1]}{dt} = \sigma N_0 I^2 - \beta [S_1]$$

und daraus durch Integration

$$(7) \quad [S_1] = \frac{\sigma N_0 I^2}{\beta} (1 - e^{-\beta t}) =: B(t) I^2$$

Diese Gleichung beschreibt die Intensitätsabhängigkeit der Singulettedichte richtig, solange $I \leq 1,9 \cdot 10^{24}$ Photonen $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ bleibt, da sich erst bei diesem Wert die Grenzkonzentration von 10^{14}cm^{-3} einstellt. Im Falle des monomolekularen Vernichtungsprozesses wächst also die Singulettkonzentration mit dem Quadrat der Laserleistungsdichte I an, ganz gleich, ob nun ein quasistationärer Zustand erreicht wird oder nicht. Während der kurzen Laserimpulsdauer von 20 ns kann sich jedoch wegen $\beta = 5 \cdot 10^7 \text{s}^{-1}$ keine Gleichgewichtskonzentration einstellen. ($B(\tau_l) \approx 0,63$).

Schätzt man die Rate der Ladungsträgererzeugung nach Gl. (4b) ab, so erhält man für $I = 1,9 \cdot 10^{24}$ Photonen $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ mit

$$\eta_{s\phi} \sigma_{s\phi} = 1,5 \cdot 10^{-21} \text{cm}^2 [4], \quad \frac{1}{2} \eta_{ss} \gamma_{ss} = 4 \cdot 10^{-12} \text{cm}^3 \text{s}^{-1} [4]$$

und $\eta_{AJ} \approx 10^{-5}$ für die drei Prozesse Werte von

$$\eta_{AJ} \sigma N_0 J^2 = 8,5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}, \quad \eta_{s\phi} \sigma_{s\phi} B(t) J^3 \leq 3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{und} \quad \frac{1}{2} \eta_{ss} B^2(t) J^4 \leq 4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

Die letzten beiden Werte sind dabei im zeitlichen Mittel mit $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ bzw. $3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ etwas kleiner. An der oberen Grenze des Bereichs (a) liefern also alle drei Erzeugungsmechanismen etwa gleiche Beiträge zur Ladungsträgerbildung, jedoch können wegen der unterschiedlichen Intensitätsabhängigkeit besonders für $I < 4 \cdot 10^{23}$ Photonen $\text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ die beiden letzten gegenüber der Zweiphotonenabsorption vernachlässigt werden, so daß dann

$$\frac{dn}{dt} = \eta_{AJ} \sigma N_0 J^2$$

die gesamte Ladungsträgererzeugung beschreibt. Der Grenzwert $I = 4 \cdot 10^{23}$ Photonen $\text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ verschiebt sich nach $I = 1,9 \cdot 10^{24}$ Photonen $\text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, falls man für die Autoionisationsausbeute $\eta_{AI} = 10^{-4}$ annimmt. Bei diesem Wert ergibt sich durch Integration der obigen Gleichung eine Ladungsträgerdichte von $n = 7 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$ je Laserimpuls.

Im Fall der monomolekularen Singulettvernichtung steigt also die Ladungsträgerdichte zunächst quadratisch mit I an bis sich für $I > 4 \cdot 10^{23}$ Photonen $\text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ wegen der stärkeren Intensitätsabhängigkeit auch die Ladungsträgerbildung durch Singulett-Singulett-Wechselwirkung und Photoionisation von Singulettexzitonen bemerkbar macht, wodurch man eine $n \sim I^m$, $2 < m < 4$, Beziehung erhält.

Fall c): Hier folgt aus Gl. (6)

$$\frac{d[S_1]}{dt} = \sigma N_0 J^2 - \frac{1}{2} \gamma_{ss} [S_1]^2$$

und daraus durch Integration die Beziehung

$$(8) \quad [S_1] = \left(\frac{\sigma N_0 J^2}{\frac{1}{2} \gamma_{ss}} \right)^{1/2} \tanh \left(\frac{1}{2} \gamma_{ss} \sigma N_0 J^2 \right)^{1/2} t$$

wobei der Wurzelfaktor der Gleichgewichtskonzentration $[\tilde{S}_1]$ der Singulettts entspricht, während $F(t) = : \tanh \left(\frac{1}{2} \gamma_{ss} \sigma N_0 J^2 \right)^{1/2} t$ den Bruchteil von $[\tilde{S}_1]$ angibt, der in der Zeit t erreicht wird.

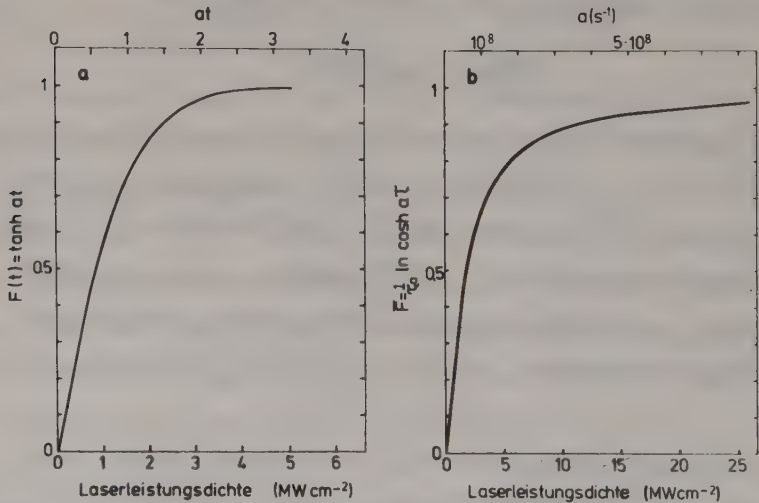


Abb. 12: a: Darstellung der Funktion $F(t) = \tanh at$ (siehe Gl. 8 und 9) in Abhängigkeit von at ($a = \left(\frac{1}{2} \gamma_{ss} \sigma N_0 J^2 \right)^{1/2}$) und I ($t = 20$ ns) für $\lambda = 530$ nm.

b: Zeitlicher Mittelwert dieser Funktion

$\bar{F} = \frac{1}{aT_L} \ln \cosh aT_L$ in Abhängigkeit von a und von der Laserleistungsdichte I ($T_L = 20$ ns).

Um nun die für die Quasistationarität notwendige Laserleistungs-
dichte abschätzen zu können, wurden sowohl die Funktion

$$F(t) = \tanh \left(\frac{1}{2} \gamma_{ss} \sigma N_0 J^2 \right)^{1/2} t \text{ als auch deren zeitliches Mittel}$$

$$\bar{F} = \frac{1}{t_1} \int_0^{t_1} F(t) dt \quad \text{in Abhängigkeit von } I \text{ und } a = : \left(\frac{1}{2} \gamma_{ss} \sigma N_0 J^2 \right)^{1/2}$$

bzw. at aufgetragen (Abb. 12a,b). Man erkennt, wie der Mittelwert $\bar{F}$ für $I > 3,8 \cdot 10^{25} \text{ Photonen cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ($= 14 \text{ MW cm}^{-2}$)

nur noch sehr schwach mit I ansteigt, und zwar um etwa 3 %
je 10 MW cm^{-2} . Hierbei wird schon innerhalb der ersten 2 ns
70 % der Gleichgewichtsdichte erreicht. Man kann also für
 $I > 3,8 \cdot 10^{25} \text{ Photonen cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ eine quasistationäre Singulett-
dichte

$$(8a) \quad [\tilde{S}_1] = \left(\frac{\sigma N_0 J^2}{\frac{1}{2} \gamma_{ss}} \right)^{1/2}$$

während der Laserimpulsdauer annehmen, da der Fehler unterhalb von 7 % liegt. Die Singulett-dichte wächst also im Fall des bimolekularen Singulettzerfalls linear mit I an, wobei für $I \approx 3,8 \cdot 10^{25} \text{ Photonen cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ $[\tilde{S}_1] \approx 7,5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ wird, so daß auch für alle größeren Werte von I die Bedingung $\beta [S_1] < \frac{1}{2} \gamma_{ss} [S_1]^2$ erfüllt ist.

Mit Gl. (4) und (8a) folgt dann für die Bildungsrate der Ladungsträgerpaare

$$\frac{dn}{dt} = \eta_{AJ} \sigma N_0 J^2 + \eta_{S\phi} \sigma_{S\phi} \left(\frac{\sigma N_0 J^2}{\frac{1}{2} \gamma_{ss}} \right)^{1/2} J + \frac{1}{2} \eta_{ss} \gamma_{ss} \frac{\sigma N_0 J^2}{\frac{1}{2} \gamma_{ss}}$$

Die Ladungsträgererzeugung steigt also mit dem Quadrat der Laserleistungsdichte an, gleichgültig, welcher der drei Prozesse dominiert. Schätzt man die einzelnen Beiträge für $I = 3,8 \cdot 10^{25}$ Photonen $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ab, so erhält man

$$\eta_{AJ} \sigma N_0 J^2 = 3,4 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}, \quad \eta_{S\phi} \sigma_{S\phi} \left(\frac{\sigma N_0}{\gamma_{ss}} \right)^{1/2} J^2 =$$

$$4,2 \cdot 10^{20} \text{cm}^{-3}\text{s}^{-1} \quad \text{und} \quad \eta_{ss} \sigma N_0 J^2 = 2,4 \cdot 10^{20} \text{cm}^{-3}\text{s}^{-1},$$

was zu einer Bildungsrate $\frac{dn}{dt} = 7,5 \cdot 10^{20} \text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ und einer gesamten Ladungsträgerdichte von $n \approx 1,4 \cdot 10^{13} \text{cm}^{-3}$ führt. Wird die von Bergman und Jortner gemessene Autoionisationsausbeute η_{AI} von $4 \cdot 10^{-6}$ angenommen, so ändert sich n nicht wesentlich, und auch der höhere Wert $\eta_{AI} = 10^{-4}$ verschiebt die Ladungsträgerdichte nur geringfügig auf $2 \cdot 10^{13} \text{cm}^{-3}$.

Bei so hohen Ladungsträgerkonzentrationen muß man allerdings schon während der Anregung den Verlust von Ladungsträgern durch Rekombination berücksichtigen, was sich mit der Differentialgleichung

$$\frac{dn}{dt} = \eta G - \gamma_{ii} n^2 - n T^{-1}$$

beschreiben läßt (γ_{ii} : Geschwindigkeitskonstante der bimolekularen Rekombination).

Der Term nT^{-1} gibt dabei den Anteil der Ladungsträgerpaare an, die dem Kristall durch das äußere elektrische Feld entzogen werden. Im weiteren kann man diesen Anteil aber vernachlässigen, da er sich durch Variation der Feldstärke

immer genügend klein halten läßt. Durch Integration ergibt sich analog zur Gl. (8) die Lösung

$$(9) \quad n = \left(\frac{\eta G}{\gamma_{il}} \right)^{1/2} \tanh(\eta G \gamma_{il})^{1/2} T_L$$

Der zweite Faktor dieser Gleichung

$$\tanh(\eta G \gamma_{il})^{1/2} T_L = \tanh a T_L$$

läßt sich für Werte $a T_L < \frac{\pi}{2}$ in einer Potenzreihe entwickeln, die man für $a T_L < 0,5$ in guter Näherung nach dem ersten Glied abbrechen kann, so daß $\tanh a T_L \approx a T_L$ und somit $n = \eta G T_L$ wird (Abb. 12a). Die Bedingung $a T_L < 0,5$ ist mit $\gamma_{il} = 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [27,39,40] und $T_L = 20 \text{ ns}$ bis zu einer Ladungsträgerdichte von $1,3 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ bzw. bis zu einer Photonenflußdichte von $3,5 \cdot 10^{25} \text{ Photonen cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ($\approx 13 \text{ MW cm}^{-2}$) erfüllt. Das heißt, daß für größere Werte von n oder I die Rekombination der Ladungsträger nicht länger vernachlässigt werden darf.

Während also für $I = 3,8 \cdot 10^{25} \text{ Photonen cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ($\approx 14 \text{ MW cm}^{-2}$) n noch etwa proportional G und damit quadratisch mit I anwächst, erhält man für höhere Laserleistungsdichten eine $n \sim I^m$ Abhängigkeit mit $m < 2$ (siehe Abb. 12), wobei im Fall quasistationärer Ladungsträgerkonzentration ($\tanh a T_L \approx 0,99$) m den Wert 1 erreicht. Dazu müßte die Laserleistungsdichte aber mindestens auf $1,1 \cdot 10^{26} \text{ Photonen cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ angehoben werden, was zu einer Ladungsträgerkonzentration von $1,3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ führen würde.

Fall b): Im Übergangsbereich von der monomolekularen zur bimolekularen Singulettvernichtung kann während des Laserimpulses keine Quasistationarität der Singulettexzitonenkonzentration angenommen werden. Man erhält also eine zeitabhängige Singulett-dichte, die wie $[S_1(t)] \sim J^n$, $1 \leq n \leq 2$, mit der Laserleistungsdichte ansteigen muß.

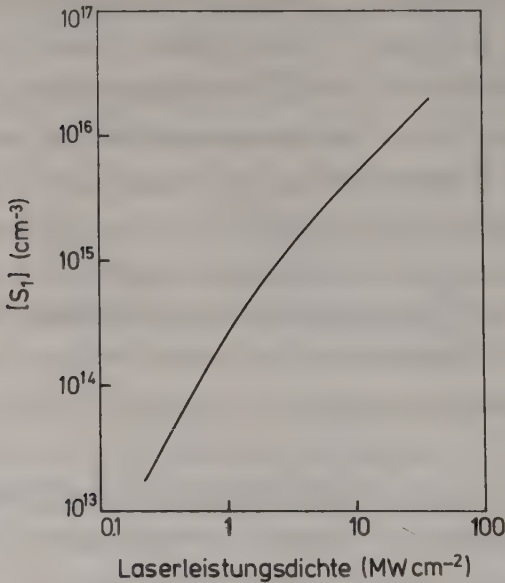


Abb. 13: Berechnete quasistationäre Singulett-exzitonenkonzentration als Funktion der Laserleistungsdichte I im Fall der Anregung mit einem frequenzverdoppelten Neodymlaser.

Was nun die Erzeugungsrate der Ladungsträger betrifft, so sollte aufgrund der verschiedenen Intensitätsabhängigkeiten, wie schon im Fall (a) angedeutet, zunächst Singulett-Photon- und schließlich die Singulett-Singulett-Wechselwirkung die größten Beiträge liefern. Nur muß dabei beachtet werden, daß die Singulettexzitonenkonzentration ja mit wachsendem I von einer quadratischen zu einer linearen Intensitätsabhängigkeit übergeht (Abb. 13), was besonders die Singulett-Singulett-Wechselwirkung beeinflusst. So überwiegt z.B. im Fall der Quasistationarität der bimolekulare Vernichtungsterm schon für $I > 5,5 \cdot 10^{24}$ Photonen $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$, wogegen der Beitrag der Photoionisation den der Singulett-Singulett-Wechselwirkung noch um einen Faktor 3 übertrifft. Man wird also nie einen Anstieg der Ladungsträgerkonzentration mit der vierten Potenz der Laserleistungsdichte beobachten können. Vielmehr muß $n \sim I^m$, $2 < m < 4$, anwachsen, wobei m zunächst von 2 aus zu größeren Werten hin ansteigt, um dann, wenn sich die Singulettkonzentration der linearen Intensitätsabhängigkeit nähert, wieder abzunehmen.

Messungen von Bergman und Jortner [4] , die mit einem Farbstofflaser bei $\lambda = 525$ nm durchgeführt wurden, zeigen einen Übergang von $n \sim I^2$ zu $n \sim I^3$, wenn die Laserleistungsdichte einen Wert von ungefähr $0,15 \text{ MW cm}^{-2}$ erreicht. Dies stimmt recht gut mit den hier durchgeführten Abschätzungen überein (Fall a), falls man für die Ladungsträgerausbeute $\eta = 10^{-5}$ annimmt.

Zusammenfassend lassen sich aufgrund dieser kinetischen Überlegungen folgende Vorhersagen für die Intensitätsabhängigkeit der Ladungsträgerproduktion machen:

Solange $I < 1,9 \cdot 10^{24}$ Photonen $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ bleibt, wird die Singulettexzitonenkonzentration durch den monomolekularen Vernichtungsprozeß bestimmt, und steigt aufgrund des 2-Quantenabsorptionsvorganges quadratisch mit I an. Dominiert der Generationsprozeß (i), so wächst auch $n \sim I^2$ ($I < 4 \cdot 10^{23}$ Photonen $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ falls $\eta_{\text{AI}} = 10^{-5}$ und $I < 1,9 \cdot 10^{24}$ Photonen $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ falls $\eta_{\text{AI}} = 10^{-4}$). Mit zunehmender Laserleistungsdichte gewinnen jedoch Photoionisation (ii) und Singulett-Singulett-Wechselwirkung (iii) aufgrund ihrer höheren Intensitätsabhängigkeit einen stärkeren Einfluß, wobei aber für $I > 1,9 \cdot 10^{24}$ Photonen $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ die Singulettichte durch die steigende bimolekulare Singulett-Singulett-Wechselwirkung nur noch proportional I^m , $1 < m < 2$, anwächst, so daß dann die Ladungsträgerkonzentration einer $n \sim I^m$, $2 < m < 4$, Beziehung folgt. Für $I \approx 3,8 \cdot 10^{25}$ Photonen $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ erreicht die Singulettichte einen quasi-stationären Wert, woraus sich mit $[S_1] \sim I$ und $G \sim I^2$ eine $n \sim I^2$ Abhängigkeit ergibt, die aber mit zunehmendem I in ein $n \sim I^m$, $m < 2$, Verhalten übergeht, da sich für $n > 1,3 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ schon die Ladungsträgerrekombination bemerkbar macht. Wenn schließlich für $I > 1,1 \cdot 10^{26}$ Photonen $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ($\approx 40 \text{ MW cm}^{-2}$) auch die Ladungsträgerkonzentration stationär wird, steigt n nur noch linear mit I an.

4.2.2. Ladungsträgererzeugung mit einem Rubinlaser ($\lambda = 694 \text{ nm}, h\nu = 1,79 \text{ eV}$)

Werden die freien Ladungsträgerpaare mit einem Rubin- statt mit einem frequenzverdoppelten Neodymlaser erzeugt, so ist damit zwangsläufig eine Änderung der Ladungsträgerkinetik verbunden. Einerseits reicht hier die Photonenenergie von $h\nu = 1,79 \text{ eV}$ nicht mehr aus, um direkt über Zweiphotonenabsorption metastabile S^* -Zustände mit $E > E_B$ und damit auch Elektron-Loch-Paare bilden zu können, andererseits liegt der Zweiphotonenabsorptionsquerschnitt $\sigma = 2 \cdot 10^{-51} \text{ cm}^4\text{s}$ [37,41] um etwa einen Faktor 300 unterhalb dem für $\lambda = 530 \text{ nm}$ gemessenen Wert, was sich besonders stark auf die Singulettexzitonenkonzentration auswirkt. Schließlich wird auch die Konzentration der Triplettexzitonen geringer sein, da auch die Absorptionskonstante $\alpha = 2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ [42] um einen Faktor 5 kleiner ist. Jedoch können alle im Kapitel "Ladungsträgerausbeute" (4.2.1.1.) gemachten Aussagen hier übernommen werden, mit der einzigen Ausnahme, daß eine direkte Ladungsträgererzeugung über Doppelphotonenabsorption nicht mehr in Betracht kommt.

4.2.2.1. Exzitonenkinetik

Die Singulettexzitonenkinetik läßt sich genau wie bei der Anregung mit $\lambda = 530 \text{ nm}$ durch Gl. (5) beschreiben. Schätzt man zur Vereinfachung dieser Differentialgleichung wieder die maximale Triplettedichte $[T_1]$ ab, so erhält man für

$I = 10 \text{ MW cm}^{-2}$ ($\approx 3,5 \cdot 10^{25}$ Photonen $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$) und $T_L = 20 \text{ ns}$ Werte von $[T_1]_{\text{opt.}} \approx 1,5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ und $[T_1]_{\text{IC}} 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$, woraus sich $\frac{1}{2} \gamma_{TT} [T_1]^2 = 8 \cdot 10^{15} \text{ cm}^3 \text{s}^{-1}$ ergibt. Mit $\sigma N_0 J^2 \approx 10^{22} \text{ cm}^3 \text{s}^{-1}$ folgt dann $\frac{1}{2} \gamma_{TT} [T_1]^2 \ll \sigma N_0 J^2$, was auch für den ganzen zur Diskussion stehenden Bereich $2 \text{ MW cm}^{-2} < J < 300 \text{ MW cm}^{-2}$ erfüllt ist, wie man leicht aus der kleinst- und größtmöglichen Intensitätsabhängigkeit der Triplettexzitonenendichte ansehen kann. Da weiterhin für $I = 2 \text{ MW cm}^{-2}$ $[T_1]_{\text{opt.}} < [S_1]$ ist, $[T_1]_{\text{opt.}}$ aber nie schneller mit I anwächst als $[S_1]$, folgt mit $[T_1]_{\text{IC}} \ll [S_1]$, daß $[T_1] < [S_1]$ bleibt. Mit $\gamma_{ST} \ll \frac{1}{2} \gamma_{SS}$ wird dann wieder $\frac{1}{2} \gamma_{SS} [S_1]^2 \gg \gamma_{ST} [S_1] [T_1]$. Daher sind mit $\eta_{T\phi} \sigma_{T\phi} \ll \eta_{S\phi} \sigma_{S\phi}^{[24,25,27]}$ auch bei einer Anregung mit $\lambda = 694 \text{ nm}$ keine Triplettexzitonen an der Singulett- und Ladungsträgerproduktion beteiligt. Gl. (5) vereinfacht sich also genau wie oben zu

$$(6) \quad \frac{d[S_1]}{dt} = \sigma N_0 J^2 - \beta [S_1] - \frac{1}{2} \gamma_{SS} [S_1]^2$$

4.2.2.2. Singulettexzitonenkonzentration und Ladungsträgererzeugung

Zur weiteren Vereinfachung dieser Differentialgleichung werden wieder die drei Fälle a, b und c getrennt betrachtet. Die Intensitätsabhängigkeit der Singulettexzitonenkonzentration

tration ist hier generell die gleiche wie bei der Anregung mit dem frequenzverdoppelten Neodymlaser, nur liegen die Übergänge zwischen den einzelnen Bereichen bei wesentlich höheren Laserleistungsdichten. Im Fall (a) steigt die Singulettichte mit dem Quadrat von I an, solange $I < 3 \cdot 10^{25}$ Photonen $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ($\approx 9 \text{ MW cm}^{-2}$) bleibt, wächst dann im Fall (b) nur noch mit I^m , $1 < m < 2$, an, bis für $I > 6,6 \cdot 10^{26}$ Photonen $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ($\approx 190 \text{ MW cm}^{-2}$) eine

$[S_1] \sim I$ Beziehung erreicht wird. Schätzt man nun die Intensitätsabhängigkeit der Ladungsträgererzeugung ab, so müssen nur die Photoionisation der Singulettexzitonen und die Singulett-Singulett-Wechselwirkung berücksichtigt werden, weil ja die Triplettexzitonen keinen nennenswerten Beitrag liefern.

Fall a:

Da die Singulettexzitonenkonzentration in diesem Bereich mit dem Quadrat der Laserleistungsdichte anwächst (Gl. 7), folgt für die Erzeugungsrate der Ladungsträger die Beziehung

$$(10) \quad \frac{dn}{dt} = \eta_{s\phi} \sigma_{s\phi} B(t) J^3 + \frac{1}{2} \eta_{ss} \gamma_{ss} B^2(t) J^4$$

wobei die Photoionisation der Singulettexzitonen dominiert. Denn da die Bedingung

$$\eta_{s\phi} \sigma_{s\phi} B(t) J^3 \gg \eta_{ss} \gamma_{ss} B^2(t) J^4$$

für $I = 3 \cdot 10^{25}$ Photonen $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ mit $\eta_{s\phi} \sigma_{s\phi} B(t) J^3 = 3,2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$

und $\eta_{ss} \gamma_{ss} B^2(t) J^4 = 4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ erfüllt ist, so gilt dies auch wegen der unterschiedlichen Intensitätsabhängigkeit für alle kleineren Laserleistungsdichten. In diesem

Fall steigt daher die Erzeugungsrate der Ladungsträger mit der 3. Potenz von I an. Durch Integration der Gl. 10 (Gl. 7) ergibt sich für $I = 3 \cdot 10^{25}$ Photonen $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ eine Ladungsträgerdichte von $3,8 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$, die noch klein genug ist, um Rekombinationseffekte während der Anregungsdauer T_L zu vernachlässigen, so daß auch die Ladungsträgerkonzentration mit der dritten Potenz von I anwächst.

Fall b:

Aus der oben diskutierten Intensitätsabhängigkeit der Singulettkonzentration im Übergangsbereich (b) folgt für die Generationsrate der Ladungsträger die Beziehung

$$(11) \quad \frac{dn}{dt} = \eta_{s\phi} A(t) J^{m+1} + \frac{1}{2} \eta_{ss} \gamma_{ss} A^2(t) J^{2m}$$

mit $[S_i(t)] = A(t) J^m$ und $1 < m < 2$.

Da der Photoionisationsprozeß für $I = 3 \cdot 10^{25}$ Photonen $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ um einen Faktor $8 \cdot 10^3$ größer ist als die Singulett-Singulett-Wechselwirkung, so muß er auch noch bei einer Laserleistungsdichte von $6,6 \cdot 10^{25}$ Photonen $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ dominieren. Folglich steigt die Generationsrate der Ladungsträger proportional mit I^{m+1} , $1 < m < 2$, an, wobei m für $I \approx 6,6 \cdot 10^{26}$ Photonen $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ den Wert 1 erreicht. Die Ladungsträgerdichte beträgt dann unter Einbeziehung der Rekombination nach Gl. (9) $7 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, wovon 90 % schon während der ersten 2 ns gebildet werden (Abb. 12a).

Fall c:

Da in diesem Bereich die Singulettexzitonendichte nur noch linear mit I ansteigt und sich während der Laserimpulsdauer eine quasistationäre Ladungsträgerdichte n einstellen kann ($F = 0,94$, Abb. 13b), wächst n nur noch proportional mit I . Es sollte also nicht möglich sein, eine $n \sim I^4$ Abhängigkeit zu beobachten, wie sie von Hasegawa und Yoshimura [43] gemessen wurde. Courtens und Mitarbeiter haben schon einmal abgeschätzt, daß erst für $I \approx 10^{29}$ Photonen $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ Stoß- und Photoionisation gleich große Beiträge zur Ladungsträgererzeugung liefern [27]. Diese Abschätzung ist jedoch für so hohe Laserleistungsdichten nicht mehr richtig, weil die Singulettexzitonendichte schon für $I > 7 \cdot 10^{25}$ Photonen $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ nur noch durch den bimolekularen Vernichtungsprozeß bestimmt wird und nicht, wie in [27] angenommen, durch monomolekularen Zerfall. Photostrommessungen, die bisher mit Rubinlasern an Anthrazenkristallen durchgeführt wurden [26,27,44], zeigten für $I \leq 5 \cdot 10^{25}$ Photonen $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ eine $n \sim I^3$ Beziehung, was mit den hier durchgeführten Abschätzungen übereinstimmt.

Nimmt man für die Impulsdauer des Rubinlasers den maximalen Wert $T_L = 25$ ns an, so ergeben sich daraus keine wesentlichen Änderungen in der Ladungsträgerkinetik, da nur die maximale Singulettkonzentration und die Ladungsträgerdichten im nicht stationären Fall dadurch beeinflußt werden. So verschiebt sich die obere Grenze des Bereichs (a) nur um etwa 5 % zu kleineren Laserleistungsdichten hin, und die

Ladungsträgerkonzentration steigt für $I = 3 \cdot 10^{25}$ Photonen $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ von $3,8 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ auf $5,5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ an.

Faßt man noch einmal die Ergebnisse der Ladungsträgerkinetik kurz zusammen, so ergibt sich folgendes Bild: Bei kleinen Laserleistungsdichten, $I < 3 \cdot 10^{25}$ Photonen $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ wächst zunächst die Ladungsträgerdichte mit der 3. Potenz von I an. Aufgrund der mit steigendem I stärker werdenden bimolekularen Singulettvernichtung und unter dem Einfluß der Ladungsträgerrekombination wird dieser Anstieg jedoch immer flacher bis schließlich im Falle der quasistationären Singulett- und Ladungsträgerkonzentration nur noch eine lineare $n \sim I$ Beziehung beobachtbar sein sollte.

4.3. Ladungsträger mit hoher Beweglichkeit

4.3.1. Meßergebnisse und Ladungsträgerkinetik

Vergleicht man nun die gemessene Intensitätsabhängigkeit der Photostromimpulse (Abb. 3,9,11) mit dem nach Kapitel 4.2. theoretisch zu erwartenden Verhalten, so stellt man folgendes fest: Wird ein Anthrazenkristall mit einem frequenzverdoppelten Neodymlaser angeregt, dann steigt die Impulshöhe j des Photostroms und damit nach der Beziehung $j = en (\mu_p + \mu_n) F$ auch die Ladungsträgerdichte n proportional I^3 an, solange $I < 3 \cdot 10^{25}$ Photonen $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ($\approx 11 \text{ MW cm}^{-2}$) bleibt und Ladungsträger nur im Volumen gebildet werden (Abb. 9). Mit wachsendem I flacht die $j(I)$ -Kurve zunächst ab, zeigt jedoch für $I > 7 \cdot 10^{25}$ Photonen $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ einen erneuten Anstieg. Bis auf diesen erneuten Anstieg läßt sich also die gemessene Intensitätsabhängigkeit durch die übliche Theorie beschreiben, die für $I < 3,8 \cdot 10^{25}$ Photonen $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ $j \sim I^m$, $2 < m < 4$, und für größere I $j \sim I^m$, $n \leq 2$, voraussagt. Auch stimmen die mit $\eta_{AI} = 1 \cdot 10^{-5}$ berechneten Ladungsträgerdichten n_b mit den gemessenen Werten n_g für $I < 7 \cdot 10^{25}$ Photonen $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ recht gut überein (Abb. 14).

Mit zunehmendem I hingegen weichen die beiden Ladungsträgerdichten immer stärker voneinander ab, wobei sich das Verhältnis n_g / n_b einer linearen Intensitätsabhängigkeit nähert. Diese Abweichung, hervorgerufen durch den erneuten Anstieg der $j(I)$ -Kurve, steht daher im Widerspruch zu dem nach der Theorie erwarteten Verhalten, wonach sich der Photostrom einer $j \sim I$ Beziehung nähern sollte. Darüber

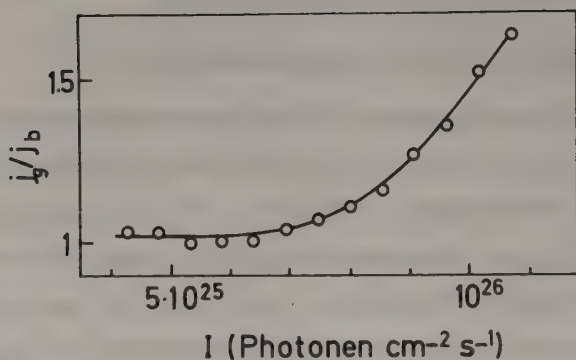


Abb. 14: Verhältnis von gemessener zu berechneter Photostromimpulshöhe j_g'/j_b als Funktion der Laserleistungsdichte I bei Anregung mit einem frequenzverdoppelten Neodymlaser (Meßwerte aus Abb. 9a).

hinaus kann die herkömmliche Ladungsträgerkinetik auch nicht die Bildung der kurzen Impulsspitze j_p' erklären. Denn teilt man, wie in Kapitel 3.1. beschrieben, den Gesamtimpuls in einen Dreieckanteil j_p und einen Peakanteil j_p' auf (Abb. 9b), so nähert sich j_p den Abschätzungen entsprechend einer $j_p \sim I$ Abhängigkeit, wohingegen $j_p' \sim I^{2,5}$ ansteigt. Dabei ist der Exponent der Ladungsträgerdichte I in der j_p' (I) Beziehung im Mittel um etwa eins größer als in der j_p (I) Beziehung ($j_p' / j_p \sim I$). Solch eine Intensitätsabhängigkeit läßt sich aber keineswegs durch reine Ladungsträgerrekombination erklären. In diesem Fall dürfte auch kein scharfer Knick in der abfallenden Impulsflanke auftreten, wie er an den gemessenen Photostromimpulsen zu beobachten war (Abb. 8a). Vielmehr sollten die Impulse

wie die in Abb. 8a gestrichelt dargestellten Kurven verlaufen. Diese Kurven wurden auf der Grundlage des normalen Ladungsträgertransports für $t > T_L$ wie folgt berechnet:

4.3.2. Berechnung der Photostromimpulsform für $t > T_L$

Die Berechnung des Photostroms erfolgt unter der Annahme, daß während der Laserimpulsdauer T_L dem Kristall keine bzw. nur eine vernachlässigbare Anzahl von Ladungsträgern durch das äußere Feld F entzogen werden, so daß für $t = T_L$ noch eine homogene Ladungsträgerverteilung vorherrscht (zur Vereinfachung der Darstellung wird $t = T_L = 0$ gesetzt). Für Zeiten $t > 0$ verschiebt sich nun diese Verteilung unter dem Einfluß des angelegten Feldes F in der Weise, wie es in Abb. 15 schematisch angedeutet ist.

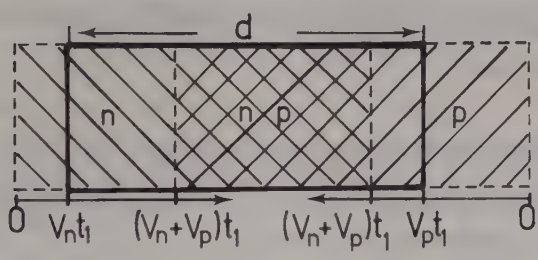


Abb. 15: Schematische Darstellung der Ladungsträgerverteilung im Kristall zur Zeit t_1 nach Beendigung des Laserimpulses (siehe Text).

Die schnelleren Löcher sind in der Zeit t_1 die Strecke $v_p t_1$ zur Kathode hingewandert, die langsameren Elektronen hingegen nur die halbe Strecke $v_n t_1$ zur Anode. Außerdem hat sich die Ladungsträgerkonzentration selbst auch noch durch Rekombinationseffekte im (n,p)-Bereich, in dem gleichzeitig Löcher und Elektronen vorhanden sind, verringert. An der Grenze zwischen Rekombinationsbereich (n,p) und dem Gebiet, in dem entweder nur Elektronen oder nur Löcher vorhanden sind ($x = (v_n + v_p) t_1$), beträgt die Ladungsträgerkonzentration gerade $n(t_1) = \frac{n_0}{1 + \gamma_{Li} n_0 t_1}$, was man mit $x_1 = (v_n + v_p) t_1$ auch als Funktion des Ortes $n(x_1) = \frac{n_0}{1 + \gamma_{Li} n_0 \frac{x_1}{v_n + v_p}}$ darstellen kann (n_0 : Ladungsträgerkonzentration zur Zeit $t = 0$). Für $t > t_1$ verschiebt sich dann diese Konzentration unter Beibehaltung ihres Wertes zu der entsprechenden Elektrode hin. Im Rekombinationsbereich hingegen hängt die Ladungsträgerdichte nicht mehr vom Ort sondern nur noch von der Zeit ab.

Durch Integration über die drei Bereiche (n), (n,p) und (p) läßt sich nun die zeitabhängige Ladungsträgerkonzentration im Kristall durch die Gleichung

$$(12) \quad n(t) = \frac{1}{d} \left(\int_{v_n t}^{(v_n + v_p)t} \frac{n_0}{1 + \gamma_{Li} n_0 \frac{x}{v_n + v_p}} dx + 2 \int_{(v_n + v_p)t}^d \frac{n_0}{1 + \gamma_{Li} n_0 t} dx + \int_{v_p t}^{(v_n + v_p)t} \frac{n_0}{1 + \gamma_{Li} n_0 \frac{x}{v_n + v_p}} dx \right)$$

beschreiben, solange die Bedingung $t \cdot (v_n + v_p) \leq d$ erfüllt ist. Sind Elektronen und Löcher durch das äußere Feld voll-

kommen getrennt, d.h. $t (v_n + v_p) \geq d$, so ergibt sich für $n(t)$ die einfachere Beziehung

$$(13) \quad n(t) = \frac{1}{d} \left(\int_{v_n t}^d \frac{n_0}{1 + \gamma_{ll} n_0 \frac{x}{v_n + v_p}} dx + \int_{v_p t}^d \frac{1}{1 + \gamma_{ll} n_0 \frac{x}{v_n + v_p}} dx \right)$$

Führt man die Integration aus, dann erhält man im ersten Fall $t (v_n + v_p) \geq d$,

$$(14) \quad n(t) = \frac{1}{d} \left\{ \frac{v_n + v_p}{\gamma_{ll}} \left[\ln \frac{1 + \gamma_{ll} n_0 t}{1 + \frac{\gamma_{ll} n_0 v_n t}{v_n + v_p}} + \ln \frac{1 + \gamma_{ll} n_0 t}{1 + \frac{\gamma_{ll} n_0 v_p t}{v_n + v_p}} \right] \right. \\ \left. + 2 \frac{n_0}{1 + \gamma_{ll} n_0 t} [d - (v_n + v_p)t] \right\}$$

und im zweiten Fall $t (v_n + v_p) \geq d$,

$$(15) \quad n(t) = \frac{1}{d} \frac{v_n + v_p}{\gamma_{ll}} \left(\ln \frac{v_n + v_p + \gamma_{ll} n_0 d}{v_n + v_p + \gamma_{ll} n_0 v_n t} + \ln \frac{v_n + v_p + \gamma_{ll} n_0 d}{v_n + v_p + \gamma_{ll} n_0 v_p t} \right)$$

als Lösung.

Multipliziert man noch den Löcheranteil mit einem Faktor zwei, da ja die Beweglichkeit der Löcher doppelt so groß ist wie die der Elektronen, so bekommt man ein Ergebnis, das der Stromdichte $j'(t) = eF (\mu_n + \mu_p) n(t)$ und damit der Impulshöhe $j(t)$ direkt proportional ist.

Nun muß jedoch beachtet werden, daß sich aufgrund der Ladungstrennung im Kristall vor den Elektroden eine Raumla-

ung aufbaut, wodurch einerseits die Feldstärke in Richtung Kontakt um einen Wert

$$\Delta F = \frac{e}{\epsilon \epsilon_0} \int_0^L n(x) dx$$

(L: Dicke der Raumladungsschicht) zunimmt und andererseits die Feldstärke außerhalb des Raumladungsbereichs jeweils um einen Betrag

$$F = \frac{e}{\epsilon \epsilon_0} \int_0^L \frac{x}{d} n(x) dx$$

abgesenkt wird. Inwieweit diese Zusatzfelder den Photostromimpuls beeinflussen, läßt sich z.B. anhand des in Abb. 8 dargestellten Falls ($d = 150 \mu\text{m}$, $F_0 = 5,3 \cdot 10^4 \text{ v/cm}$) abschätzen. Nimmt man eine relativ hohe Ladungsträgerdichte von $n_0 = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ an, so ergibt sich zu einem Zeitpunkt $t = 50 \text{ ns}$ folgende Änderung in der Feldverteilung: Im Raumladungsbereich der Elektronen ($L \approx 20 \mu\text{m}$) steigt die Feldstärke um $\Delta F \approx 2,3 \cdot 10^4 \text{ V cm}^{-1}$ und im Löcherbereich ($L \approx 10 \mu\text{m}$) um $\Delta F \approx 8,5 \cdot 10^3 \text{ V cm}^{-1}$ an. Außerhalb des Raumladungsgebiets senkt sich das Feld hingegen jeweils um $8,5 \cdot 10^2 \text{ V cm}^{-1}$, bzw. $1,5 \cdot 10^2 \text{ V cm}^{-1}$, ab. Die gesamte Feldstärkenabnahme im Rekombinationsbereich ($F \approx 10^3 \text{ V cm}^{-1}$) kann also gegenüber F_0 vernachlässigt werden. Da weiterhin die mittlere Feldstärke im Raumladungsbereich vor den Elektroden F_0 höchstens um 20 % übertrifft und sich darüber hinaus nach Gl. 13 nicht mehr als 25 % aller Ladungsträger in diesen Bereichen befinden, so ist auch der durch ΔF hervorgerufene zusätzliche Stromanstieg gegenüber dem unge-

störten Photostrom vernachlässigbar. Aufgrund der starken Ladungsträgerrekombination steigt das Feld im Raumladungsbereich auch bis zur vollständigen Ladungsträgertrennung nicht mehr wesentlich an. Der relative Anteil der Ladungsträger in diesen Gebieten nimmt jedoch mit wachsendem I stetig zu, so daß die gemessenen Impulshöhen größer werden sollten als die nach Gl. 12 berechneten Werte, was aber im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht mehr zu beobachten war (eine Verringerung der Ladungsträgerdichte, hervorgerufen durch einen Feldanstieg, wurde in der Diskussion nicht berücksichtigt, weil dies nur eine Abschwächung des Zusatzfeldes bewirkt).

4.3.3. Vergleich der 530 nm- und 694 nm-Photostromimpulses mit dem berechneten Impulsverlauf

Trägt man die nach Gl. 14 und 15 mit einem Computer (Tektronix Scientist 909) für verschiedene Feldstärken und Ladungsträgerdichten n_0 berechneten Photoströme in Abhängigkeit von der Zeit auf (Abb. 16), so erkennt man, daß immer nur an der Stelle der Kurve ein Knick auftritt, die der Transitzeit der Löcher entspricht (siehe auch Abb. 17). Dieser Knick, zunächst scharf ausgeprägt, verschwimmt immer mehr, je stärker die Rekombination die Ladungsträgerkonzentration beeinflusst, je größer also n_0 und je kleiner die Feldstärke F_0 wird. Jedoch zeigen die berechneten Impulsformen weder die charakteristischen Impulsspitzen j_p' , noch stimmt die

Halbwertsbreite mit den bei 530 nm-Anregung gemessenen Werten überein. So fallen die 530 nm-Impulse schneller ab als es aufgrund von reinen Rekombinationseffekten nötig wäre (Abb. 8a).

Ein weiteres Argument dafür, daß die Impulsspitze j_p^1 nicht allein durch Ladungsträgerrekombination geformt wird, folgt unmittelbar aus dem Vergleich der 530 nm Impulse mit denjenigen, die bei einer Wellenlänge von 694 nm angeregt wurden (Abb. 8a,b).

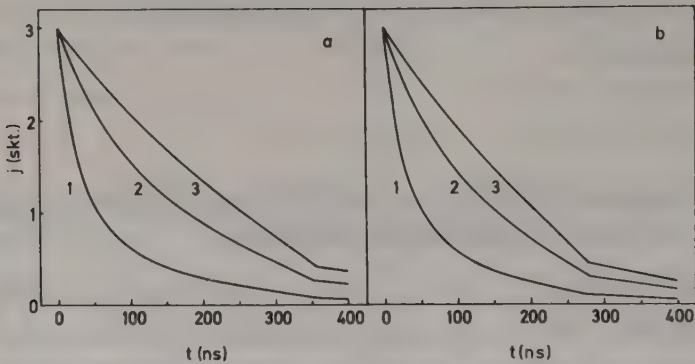


Abb. 16: Nach Gl. 14 und 15 berechneter zeitlicher Verlauf des Photostroms bei Feldstärken von $5,3 \cdot 10^4 \text{ V cm}^{-1}$ (a) und $6,7 \cdot 10^4 \text{ V cm}^{-1}$ (b) und Ladungsträgerdichten von (1) $n_0 = 3 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, (2) $5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ und (3) $1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ ($d = 150 \text{ }\mu\text{m}$).

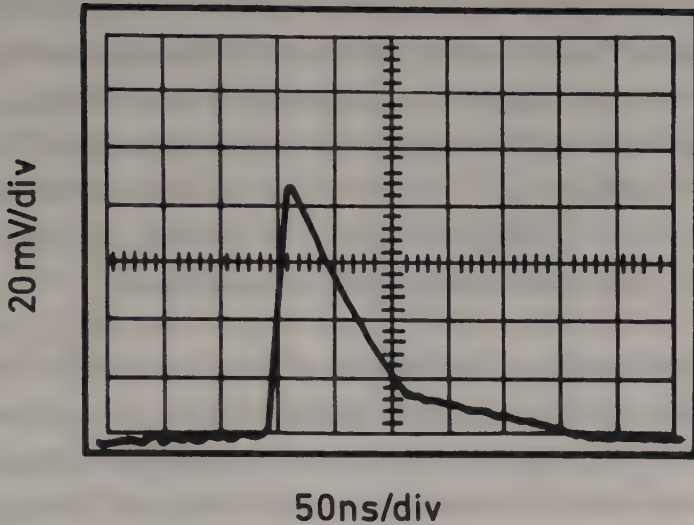


Abb. 17: Zeitlicher Verlauf eines typischen Volumenimpulses, gemessen an einem $75 \mu\text{m}$ dicken Kristall bei einer Feldstärke von $8 \cdot 10^4 \text{ V cm}^{-1}$ (Kontakte: blockierende Elektrode (Hostafanfolie), berechnete Transitzeiten: $T_p = 117 \text{ ns}$, $T_n = 234 \text{ ns}$).

Da, einmal von der unterschiedlichen Wellenlänge der Laser abgesehen, die Impulse jeweils unter gleichen Bedingungen wie Kristalldicke, Kontaktmaterial, äußere Feldstärke und Ladungsträgerdichte n_0 aufgenommen wurden, so sollten auch die Impulsformen die gleichen sein, falls diese nur durch Feldstärke und Ladungsträgerdichte beeinflusst werden. Dies ist aber keineswegs der Fall, denn die 694 nm -Impulse folgen dem durch Gl. 14 und 15 vorhergesagten Verhalten und

zeigen, im Gegensatz zu den 530 nm-Impulsen, keine kurzen j'_p -Spitzen. Ferner verkürzt sich auch die Halbwertsbreite dieser Photostromimpulse mit wachsender Feldstärke, solange sie nicht ausschließlich durch die Rekombinationsgeschwindigkeit bestimmt wird (Abb. 10); die Halbwertsbreite der 530 nm-Impulse j'_p hingegen hängt nicht vom Feld ab, was wiederum reine Rekombinationseffekte ausschließt.

Neben der Impulsform verhält sich auch die Intensitätsabhängigkeit des 694 nm-Photostromimpulses genau so, wie man es aufgrund der gewöhnlichen Ladungsträgerkinetik erwartet. So steigen die $j(I)$ -Kurven für $I \leq (3 \pm 1) \cdot 10^{25}$ Photonen $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ mit der dritten Potenz von I an, werden dann zu höheren Leistungsdichten hin immer flacher bis sie den Abschätzungen entsprechend bei etwa $7 \cdot 10^{26}$ Photonen $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ nur noch proportional mit I anwachsen. Ein erneutes Ansteigen der Kurven, wie es für die 530 nm-Impulse zu beobachten war, konnte hier nicht gemessen werden, obwohl die Strahlungsleistungsdichte I (Photonen $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$) und auch die Ladungsträgerdichte n_0 höhere Werte erreichten.

4.3.4. Heiße Ladungsträger

Aus dem Vergleich der Impulsform und der Intensitätsabhängigkeit der Photoströme geht also eindeutig hervor, daß die Bildung einer Impulsspitze bei 530 nm-Anregung nicht auf die Ladungsträgerkonzentration zurückgeführt werden kann.

Einen Hinweis zur Deutung aber liefert der Befund, daß der Exponent in der Intensitätsabhängigkeit von j_p' denjenigen von j_p um eine Einheit übersteigt. Dies läßt auf einen zusätzlichen bimolekularen Wechselwirkungsterm schließen, der bei hohen Photonenflußdichten in der Ladungsträgerkinetik auftritt und bisher noch nie berücksichtigt worden ist. Es muß sich dabei um eine Wechselwirkung zwischen freien Ladungsträgern und einem weiteren Teilchen handeln, die jedoch nicht die Ladungsträgerkonzentration erhöhen darf, da j_p' sonst nicht wieder zugleich mit dem Laserimpuls abfallen würde. Nach der Beziehung $j = en\mu F$ kann aber dann nur noch eine Vergrößerung der Driftbeweglichkeit μ einen zusätzlichen Anstieg des Photostromimpulses verursachen. Eine solche Erhöhung der mittleren Ladungsträgerbeweglichkeit darf man erwarten, wenn z.B. ein freies Elektron, das sich normalerweise im untersten Leitungsband fortbewegt, in ein höher liegendes, breiteres Band mit größerer Beweglichkeit μ_{nh} angeregt wird.

Die Existenz solcher breiten Leitungsbänder wurde schon von vielen Autoren aufgrund experimenteller Ergebnisse aus Photoinjektions- [12], Photoelektronenemissions- [14] und Sekundärelektronenemissionsmessungen [15] sowie aus Untersuchungen der verzögerten Fluoreszenz [45], der Elektrolumineszenz [46] und der Hallbeweglichkeit [13] vorausgesagt, jedoch ist es, soweit bekannt, bisher noch nicht gelungen, die hohe Ladungsträgerbeweglichkeit in diesen Bändern direkt anhand von Photostrommessungen nachzuweisen.

Der Übergang der Ladungsträger in die Zustände höherer Beweglichkeit könnte in dem hier vorliegenden Fall sowohl über Elektron-Photon- als auch über Elektron-Singulett-Wechselwirkung erfolgen, da ja auch die Singulettddichte aufgrund der kurzen Lebensdauer der S_1 -Exzitonen ($T_{S_1} \approx 20\text{ns}$) sofort nach Abschalten des Laserimpulses gegen Null geht. Solche Ladungsträger-Singulett-Wechselwirkungen wurden schon mehrfach beobachtet [7,8,9,10], doch zeigen Photoelektronenemissionsmessungen [11] besonders deutlich, daß ein Exziton seine Energie einem Elektron übertragen kann, wodurch es seinerseits in einen höherliegenden, leitenden Zustand übergeht. Bei einer Impulsdauer $T_L = 20\text{ ns}$ ist es leider nicht möglich anhand der Halbwertsbreiten der Photostromimpulse eindeutig zwischen den beiden Anregungsmechanismen zu unterscheiden. Zu diesem Zweck müßte man mit einem Laser anregen, der die Bedingung $T_L \ll T_{S_1}$ erfüllt.

Werden nun aber während der Zeit T_L die freien Elektronen in zwei Bändern mit unterschiedlicher Driftbeweglichkeit transportiert, so setzt sich der Photostromimpuls aus zwei Teilen zusammen, einem langsamen j_p , der von Elektronen und Löchern normaler Beweglichkeit gebildet wird, und einem schnellen Anteil j'_p , der auf die heißen Elektronen zurückzuführen ist, also

$$(16) \quad j = j_p + j'_p = e n F [(1 - T_{rel} v) \mu_n + \mu_p + T_{rel} v \mu_{nh}]$$

T_{rel} ist hier diejenige Zeit, die ein Elektron im Zustand großer Beweglichkeit zubringt. Da das heiße Elektron sicherlich einige Stöße mit Molekül- und Gitterschwingungen benötigt, um seine überschüssige Energie abzugeben, wird T_{rel} ein Vielfaches der mittleren Stoßzeit sein. ν gibt die Anzahl der Anregungen in das höhere Band an, die ein Elektron je Zeiteinheit erfährt und läßt sich als Summe von Elektron-Singulett- und Elektron-Photon-Wechselwirkung

$$(17) \quad \nu = \gamma_{\text{es}} [S_1] + \sigma_{\text{e}\phi}$$

beschreiben. Hier bedeutet γ_{es} die Geschwindigkeitskonstante für die Elektron-Singulett-Wechselwirkung und $\sigma_{\text{e}\phi}$ der Wirkungsquerschnitt für die Absorption eines Photons durch ein Elektron. Da bei den hohen Laserleistungsdichten, bei denen dieser Effekt auftritt, die Singulettedichte proportional mit I ansteigt, ist es auch nicht möglich, aufgrund der Intensitätsabhängigkeit der Photostromimpulse zwischen den beiden Anregungsprozessen zu unterscheiden.

Nimmt man $\gamma_{\text{es}} \approx 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [7] und für $\sigma_{\text{e}\phi} \approx 5 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$ an, was einem erlaubten optischen Übergang entspricht, so ergibt sich bei einer Laserleistungsdichte von $9 \cdot 10^{25}$ Photonen $\text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ($\approx 34 \text{ MW cm}^{-2}$) und einer nach Gl. 8a berechneten Singulettkonzentration von $2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ für ν ein Wert von $\nu = (2 \cdot 10^9 + 4,5 \cdot 10^9) \text{ s}^{-1} \approx 7 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$. Ladungsträger-Singulett- und Ladungsträger-Photon-Wechselwirkung liefern also vergleichbare Beiträge unter der An-

nahme, daß die beiden Wechselwirkungskonstanten γ_{es} und $\sigma_{e\phi}$ in der oben angegebenen Größenordnung liegen. Bei einer Stoßrate von $7 \cdot 10^9 \text{s}^{-1}$ wird nun während der Laserimpulsdauer von 15 ns bis 20 ns jedes Elektron etwa 100 bis 150 mal in einen Zustand höherer Beweglichkeit gehoben. Zusammen mit dem gemessenen Verhältnis der beiden Photostromanteile $j'_p / j_p \approx 3$ läßt sich daraus nach Gl. 16 für T_{rel} ein Wert von $4 \cdot 10^{-12} \text{s}$ abschätzen, falls die Beweglichkeit der heißen Elektronen in der Größenordnung von 100 liegt. Beweglichkeiten dieser Größenordnung wurden schon aus Messungen der Hallbeweglichkeit für den Ladungsträgertransport in breiten Leitungsbändern berechnet [13] (diese Interpretation ist sehr umstritten) und zum anderen auch für quasifreie Elektronen in flüssigen Kohlenwasserstoffen gefunden [47] . Obwohl der Fehler der hier durchgeführten Abschätzung etwa eine Zehnerpotenz ausmachen kann, so scheint doch $T_{rel} \approx 4 \cdot 10^{-12} \text{s}$ ein vernünftiger Wert für die Relaxationszeit heißer Ladungsträger zu sein.

Betrachtet man die Intensitätsabhängigkeit der in Gl. 16 beschriebenen Photostromimpulskomponenten j_p und j'_p , so muß $j_p \sim I^m$, $1 \leq m \leq 2$, und $j'_p \sim I^{m+1}$ ansteigen, da bei den hier auftretenden Laserleistungsdichten $\nu T_{rel} \ll 1$ ist und weiterhin $\nu \sim I$ und $n \sim I^m$ anwächst. Die theoretische Intensitätsabhängigkeit der Photostromkomponenten stimmt also genau mit dem Verhalten der 530 nm-Impulse überein, wo sich für m ein Mittelwert von etwa 1,5 ergab.

Das Modell der heißen Ladungsträger ist also in der Lage, die gewonnenen Meßergebnisse sowohl in Bezug auf die Intensitätsabhängigkeit als auch in Bezug auf die Impulsform des Photostroms richtig zu beschreiben. Was den Knick in der abfallenden Impulsflanke betrifft, so stellt dieser allerdings nur dann einen sinnvollen Meßpunkt für die Größe von j_p dar, wenn die effektive Beweglichkeit nicht allzusehr von der normalen Driftbeweglichkeit abweicht, der im heißen Zustand zurückgelegte Weg also im Vergleich zur Kristalldicke vernachlässigbar bleibt. Diese Bedingung ist jedoch z.B. für $I = 9 \cdot 10^{25}$ Photonen $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ schon nicht mehr erfüllt, da dann $\mu_{\text{eff}} = 4 \mu_n$ beträgt und somit die Knickhöhe einen zu kleinen Wert für j_p angibt. Das erklärt vielleicht auch die Tatsache, daß der in Abb. 9b dargestellte Photostromimpulsanteil j_p' für $I = 1 \cdot 10^{26}$ Photonen $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ noch nicht proportional I^2 ansteigt, obwohl wegen der Quasistationarität der Ladungsträgerkonzentration $m = 1$ sein sollte.

Erreichen bei genügend hoher Laserleistungsdichte schließlich alle Ladungsträger die Gegenelektrode im heißen Zustand ($\mu_{\text{eff}} = \mu_{\text{nh}}$), dann ist es gleichgültig, wie häufig die Elektronen dazu in ein höheres Band angeregt werden müssen. Folglich spiegelt der Photostromimpuls in diesem Fall nur noch die Intensitätsabhängigkeit der Ladungsträgerdichte wieder. Als weitere Folge sollte sich auch die Elektronentransitzeit verkürzen. Da jedoch die gegen Ende des Laserimpulses gebildeten Elektronen die Gegenelektrode nicht mehr in heißem Zustand erreichen können, muß zumindest die Am-

plitude des Elektronenphotoströms für $t > T_L$ mit wachsendem I gegen Null gehen.

Schätzt man den maximal im heißen Zustand zurückgelegten Weg d_h für $I = 9 \cdot 10^{25}$ Photonen $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ und $F = 5 \cdot 10^4$ V cm^{-1} ab, so erhält man mit

$$(18) \quad d_h = \mu_{nh} F T_{rel} v T_L$$

einen Wert von $d_h = 3 \cdot 10^{-3}$ cm. Zwar zeigen die an dünnen Kristallen $d \leq 30 \mu\text{m}$ bei hohen Laserleistungsdichten gemessenen Photoströme in der Tat nur noch eine kurze, der Laseranregung folgende Impulsspitze, jedoch muß man dabei beachten, daß ein noch für $t > T_L$ vorhandener Elektronenimpulsanteil nur dann noch beobachtbar ist, wenn er nicht wesentlich kleiner als die Gesamtimpulshöhe j ausfällt. Außerdem wird durch den großen Unterschied in der Ladungsträgerbeweglichkeit (Faktor 100) sofort eine Raumladung im ganzen Kristall aufgebaut, und weiterhin verkürzt sich der Impuls auch noch aufgrund der Ladungsträgerrekombination. Es ist daher nicht mehr zulässig, aus Impulsform und Intensitätsabhängigkeit dieser Photoströme ohne weiteres auf die Art des Ladungsträgertransports zu schließen, obwohl die Meßergebnisse das Modell der heißen Ladungsträger unterstützen würden.

Nun ist allerdings noch die Frage offen, warum mit einem Rubinlaser ($\lambda = 694 \text{ nm}$, $h\nu = 1,79 \text{ eV}$) im Gegensatz zum frequenzverdoppelten Neodymlaser ($\lambda = 530 \text{ nm}$, $h\nu = 2,34 \text{ eV}$)

offensichtlich keine heißen Ladungsträger erzeugt werden können.

Betrachtet man zunächst einmal nur die Elektron-Singulett-Wechselwirkung, so wird unabhängig von der Anregungswellenlänge in beiden Fällen genau der gleiche Elektronenübergang induziert. Daher sollte das Verhältnis der Photostromimpulskomponenten j_p' / j_p nach Gl. 16 nur von ν und damit von der Singulettexzitonendichte abhängen. Der Absolutwert der Geschwindigkeitskonstante γ_{es} hingegen spielt bei einem Vergleich der Photostromimpulse keine Rolle. Die minimale Exzitonendichte, bei der noch ein schneller Elektronenanteil zu erkennen ist, beträgt etwa 10^{16} cm^{-3} ($\pm 4,4 \cdot 10^{25}$ Photonen $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$), falls die Anregung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 530 \text{ nm}$ erfolgt. Um die gleiche Konzentration mit einem Rubinlaser zu erzeugen, müßte die Photonenflußdichte I auf mindestens $8,8 \cdot 10^{26}$ Photonen $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ erhöht werden. Dieser Wert liegt aber schon zu nahe bei der maximal erreichbaren Laserleistungsdichte I von 10^{27} Photonen $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$, um noch einen Wiederanstieg der $j(I)$ -Kurve wie in Abb. 9 nachweisen zu können. Darüber hinaus läßt sich auch die auf einen heißen Elektronenanteil zurückzuführende Impulsspitze j_p' bei so hohen Photonenflußdichten nicht mehr beobachten, da der Photostrom dann allein schon aufgrund von Ladungsträgerrekombination ($n_0 \approx 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) innerhalb 1 ns auf die halbe Anfangshöhe absinkt.

Die Erzeugung heißer Ladungsträger über Elektron-Singulett-Wechselwirkung vermag folglich die unterschiedliche Impulsform und Intensitätsabhängigkeit der 530 nm- und 694 nm-Photoströme zu erklären. Auch deutet die Halbwertsbreite der 530 nm-Impulsspitzen j_p' , die mit etwa 30 ns die Laserimpulsdauer um 10 ns bis 15 ns übersteigt, darauf hin, daß die Wechselwirkung zwischen Singulett ($T_{S1} = 20$ ns) und Elektronen einen größeren Beitrag zur Bildung heißer Ladungsträger liefert als die Elektron-Photon-Wechselwirkung. Im anderen Fall sollte nämlich j_p' genau dem Laserimpuls folgen. Der weiter oben angegebene Wirkungsquerschnitt $\sigma_{ep} = 5 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$ scheint danach also mindestens um einen Faktor 10 zu groß zu sein, was ohne weiteres möglich wäre. Zu einer endgültigen Entscheidung müßte man allerdings, wie schon oben erwähnt, mit einem kürzeren Laserimpuls anregen.

Die Intensitätsabhängigkeit der 530 nm- und 694 nm-Impulse ließe sich jedoch auch erklären, wenn die Elektron-Photon-Wechselwirkung der maßgebende Prozeß bei der 530 nm-Anregung wäre. Dazu müßten die Zustände hoher Beweglichkeit nur oberhalb von 5,8 eV liegen, so daß die Photonenenergie des Rubinlasers von 1,79 eV nicht mehr ausreicht, Elektronen aus dem 1. Leitungsband ($E_B = 4$ eV) in diese Zustände anzuheben.

Tatsächlich deuten insbesondere die Energieverlustspektren von Sekundärelektronen, wie sie von Bubnov und Frankevich [15] gemessen wurden, auf die Existenz eines breiten Leitungsbandes oberhalb des Vakuumniveaus ($I_c = 5,8 \text{ eV}$ [48]) hin. Die Sekundärelektronen verlieren nämlich ihre Energie in einer Weise, als ob alle Zustände oberhalb des Vakuumniveaus ein einziges Leitungsband bildeten. Weiterhin zeigen auch die Austrittstiefen von 200 A° bis 500 A° , daß sich die Sekundärelektronen in einem breiten Band bewegen müssen, in dem die Streulänge l wesentlich größer sein muß als im untersten Leitungsband ($l \approx 11 \text{ A}^\circ$, siehe Ref. [20]). Es liegt daher nahe, die beobachtete hohe Beweglichkeit diesem breiten Band zuzuordnen, zumal bei einer Elektron-Singulett-Wechselwirkung die Energie des Singulettexzitons ($E_{S_1} \approx 3,15 \text{ eV}$) auf jeden Fall ausreicht, ein "freies" Elektron aus dem ersten Leitungsband dorthin anzuregen (Gesamtenergie $E_{\text{ges}} \approx 7,15 \text{ eV}$). Außerdem zeigten ja auch schon Haarer und Castro [11] anhand von Photoelektronen-emissionsspektren, daß die Elektron-Singulett-Wechselwirkung zur Bildung von freien Elektronen führt, die sich zwangsläufig in einem Leitungsband oberhalb des Vakuumniveaus bewegen müssen, da sie sonst nicht den Kristall verlassen könnten.

Die Bildung breiterer Leitungsbänder läßt sich theoretisch auf die stärkere Wechselwirkung zwischen höher angeregten Molekülzuständen zurückführen. Mit zunehmender Bandbreite (stärkere Überlappung der Wellenfunktionen) sollte auch

die Delokalisierung der Ladungsträger anwachsen, so daß ein kohärenter Ladungsträgertransport möglich wird (Übergang vom Hopping- zum Bandmodell).

4.4. Optische Befreiung von Ladungsträgern aus Oberflächenhaftstellen

Nachdem nun das Auftreten einer kurzen Impulsspitze bei hohen Laserleistungsdichten recht gut durch die Bildung heißer Ladungsträger beschrieben werden kann, bleibt noch die Frage zu klären, warum der Photostromimpuls bei einer 530 nm-Anregung für $I < 10^{25}$ Photonen $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ trotz der kleinen Absorptionskonstante von $\alpha = 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ [42] nicht die für eine Volumenanregung erwartete Dreieckform, sondern die für Ladungsträgerbildung an der Oberfläche charakteristische Rechteckform zeigt (Abb. 2). Dies deutet, wie schon in Kapitel 3. erwähnt, darauf hin, daß hier eine dünne Ladungsträgerschicht unter dem Einfluß des äußeren Feldes durch den Kristall driftet, die nur an der Oberfläche als dem einzig bevorzugten Ort im Kristall erzeugt worden sein kann. Aus der mittleren Beweglichkeit von $u_c = (0,8 \pm 0,1) \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ folgt weiterhin, daß es sich bei den Ladungsträgern um Defektelektronen handeln muß.

Da nun die Anstiegszeit der Rechteckimpulse höchstens 30 ns beträgt, läßt sich eine diffusionsbestimmte Löcherproduktion an den Kontaktflächen durch Triplettexzitonen ausschließen,

weil bei einer Triplettlebensdauer von etwa 25 ms der Impuls sonst bis zum Erreichen der Transitzeit ansteigen müßte[31]. Singulettexzitonen, die entweder durch Dissoziation an der Elektrode oder durch Wechselwirkung mit an der Oberfläche getrapten Ladungsträgern einen Strombeitrag liefern könnten, scheiden ebenso aus, da in den hier durchgeführten Experimenten Singulettts im wesentlichen nur über Zweiphotonenabsorption gebildet werden. Die Impulshöhe des Photostroms müßte also einer $j_r \sim I^2$ -Beziehung folgen, was jedoch im Widerspruch zu der gemessenen linearen Intensitätsabhängigkeit steht (Abb. 3a,b). Dieses lineare Ansteigen des Photostroms mit der Laserleistungsdichte I läßt sich allerdings erklären, wenn man annimmt, daß die in Oberflächenhaftstellen eingefangenen Defektelektronen durch direkte Wechselwirkung mit den eingestrahltten Photonen befreit werden.

Wie aus Abb. 3a hervorgeht, nähert sich j_r für $I > 10^{25}$ Photonen $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ einem Sättigungswert, während der Dreiecksimpulsanteil j_d den Abschätzungen entsprechend einer $j_d \sim I^{2,7}$ -Beziehung folgt. Dies läßt darauf schließen, daß für $I > (2,5 \pm 0,5) \cdot 10^{25}$ Photonen $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ einerseits alle gefüllten Oberflächenhaftstellen entleert werden können und andererseits der Wiederauffüllprozeß sehr langsam im Vergleich zur Laserimpulsdauer vor sich geht. Aus der Anzahl der im Sättigungsfall transportierten Ladungsträger kann man nun die Dichte der gefüllten Oberflächenhaftstellen abschätzen, vorausgesetzt, alle befreiten Ladungsträger er-

reichen auch die Gegenelektrode. Diese Bedingung ist aber erfüllt, da erstens die transportierte Ladungsmenge nicht vom äußeren Feld abhängt, also sowohl Raumladungseffekte als auch ein Wiedereinfang der Ladungen in Oberflächen-traps vernachlässigbar sind, und zweitens eine Analyse der Impulsform auf keine wesentliche Änderung der Ladungsträgerdichte durch Trapeffekte im Volumen hindeutet. Wurde eine 1 M KCl-Lösung zur Kontaktierung verwendet, so ergab sich für die Dichte der gefüllten Oberflächenhaftstellen ein Wert von etwa 10^{10} cm^{-2} , der in der gleichen Größenordnung liegt wie die von Pernisz [49] an einer freien Anthrazenfläche gemessene Trappedichte von $4 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$.

Weiterhin läßt sich aus dem Anstieg der $j_r(I)$ -Kurve im linearen Bereich eine Ausbeute für den optischen Entleerungsprozeß gefüllter Oberflächenhaftstellen abschätzen. Dabei werden für Ce SO_4 -, KCl- und $\text{Na}_2 \text{ SO}_3$ -Kontakte jeweils Werte von etwa $3 \cdot 10^{-7}$, 10^{-7} und $5 \cdot 10^{-9}$ Ladungsträger je Photon erreicht. Nimmt man bei allen drei Elektroden den gleichen Wirkungsquerschnitt für den optischen Befreiungsprozeß an, so beträgt die Dichte der gefüllten Haftstellen in der Nähe eines Ce SO_4 - bzw. $\text{Na}_2 \text{ SO}_3$ -Kontakts ungefähr $3 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ bzw. $5 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$. Bei Verwendung blockierender Elektroden muß die Dichte der getrapten Ladungsträger unterhalb von 10^8 cm^{-2} liegen, wie aus den in Kapitel 3. durchgeführten Abschätzungen hervorgeht. Diese unterschiedlich hohen Ladungsträgerdichten spiegeln genau die Dunkelinjektionseigenschaften des Elektrodenmaterials

wieder, die ja für das Auffüllen der Haftstellen verantwortlich sind.

Aus Quantenausbeute und Trapdichte kann nun der Absorptionswirkungsquerschnitt für den optischen Entleerungsprozeß der Haftstellen berechnet werden, der mit $\sigma \approx 10^{-17} \text{ cm}^2$ in der gleichen Größenordnung liegt, wie der Wirkungsquerschnitt, der für die optische Anregung von Anthrazenkationen in Lösung gemessen wurde [50]. Dies läßt vermuten, daß auch die Befreiung der an der Kristalloberfläche getrapten Löcher über einen Autoionisationsprozeß optisch angeregter Anthrazenkationen verläuft. Photostrommessungen von Rohrbacher und Karl [34] zeigen nun, daß es tatsächlich möglich ist, durch direkte optische Anregung eines erlaubten elektronischen Übergangs positiver Anthrazenionen ($\lambda = 765 \text{ nm}$) das getrappte Defektelektron zu befreien.

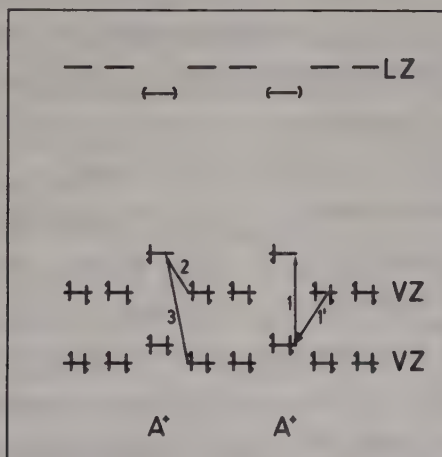


Abb. 18: Schematische Darstellung zur optischen Befreiung von Ladungsträgern aus Haftstellen. VZ: Valenzzustand, LZ: Leitungszustand. Prozesse (1), (1'), (2) und (3) siehe Text.

Dabei wird, wie in Abb. 18 dargestellt, das nach Anregung des Elektronenübergangs (1) nur noch halb besetzte Energieniveau durch das Elektron eines benachbarten Valenzzustandes wieder aufgefüllt (1'). Mit anderen Worten: das getrappte Loch wird in ein Niveau unterhalb der Valenzzustände des Kristalls angeregt, von dem aus es einen benachbarten Valenzzustand erreichen kann. Der Wirkungsquerschnitt für einen solchen Prozeß konnte jedoch nur für die in Anthrazen-kristallen eingebauten Tetrakationen abgeschätzt werden, dessen unterste Grenze mit $6 \geq 10^{-18} \text{ cm}^2$ angegeben wurde.

Obwohl es nun nach dem bisher Gesagten naheliegt, die 530 nm-Photostromimpulse auf einen Autoionisationsprozeß optisch angeregter Anthrazenkationen zurückzuführen, so kann dieser Mechanismus doch nicht die Hauptursache der Ladungsträgererzeugung sein. Denn regte man den Kristall mit einem Rubinlaser anstatt mit einem frequenzverdoppelten Neodymlaser an, dann fiel die Ladungsträgerausbeute an der Oberfläche um mindestens eine Zehnerpotenz ab - wie aus dem Vergleich der entsprechenden Photostromimpulse hervorgeht - obwohl der Absorptionswirkungsquerschnitt des Anthrazenkations um etwa einen Faktor 5 ansteigt [51]. Die optische Befreiung der an der Oberfläche getrappten Löcher kann folglich nicht die hier erhaltenen Meßergebnisse erklären. Auch ein Charge-Transfer-Übergang, bei dem ein Elektron eines benachbarten Valenzzustandes direkt dem Kation übertragen wird (Abb. 18, (2) u. (3)), scheint unwahrscheinlich zu sein, da der Wirkungsquerschnitt für diesen Prozeß kleiner sein sollte als

für einen optischen erlaubten Übergang eines Anthrazenka-
tions mit anschließender Relaxation des Defektelektrons zum
benachbarten Valenzzustand. Weiterhin wäre es denkbar, daß
die Löcherhaftstellen aus chemischen Verunreinigungen be-
stehen, die bei $\lambda = 530$ nm stärker absorbieren als bei
 $\lambda = 694$ nm. Anthrachinon, das an der Oberfläche durch
Oxydation von Anthrazen gebildet wird, scheidet jedoch aus,
da es wegen seiner höheren Elektronegativität als Elektro-
nen- und nicht als Löcherhaftstelle wirkt [52]. Photoin-
jektion von Defektelektronen aus den Kontaktmaterialien kann
auch ausgeschlossen werden, weil in diesem Fall kein Sätti-
gungseffekt auftreten sollte. Auch deuten Photostrommessun-
gen, die von Levinson, Burshtein und Many [53] an Anthra-
zen mit Hilfe von blockierenden Kontakten durchgeführt
wurden, darauf hin, daß die freien Ladungsträger in dem
hier diskutierten Wellenlängenbereich durch direkte optische
Befreiung aus Oberflächenhaftstellen erzeugt werden. Hierbei
zeigte sich, daß die Quantenausbeute wesentlich von der Vor-
behandlung der Kristalloberfläche abhing. Kam die Oberflä-
che vor der Kontaktierung z. B. mit Wasser in Berührung, so
ergab sich für $\lambda = 530$ nm eine Ausbeute von $7 \cdot 10^{-7}$
Löcher je Photon, also etwa der gleiche Wert, der auch in
dieser Arbeit gemessen wurde. Für $\lambda = 694$ nm hingegen war
die Ausbeute um einen Faktor 10 kleiner, was wiederum mit
den obigen Abschätzungen übereinstimmt. Eine Antwort auf die
Frage, wie nun die Haftstellen selbst beschaffen sind und
wie der Befreiungsprozeß vonstatten geht, können die Auto-

ren aufgrund der von ihnen durchgeführten Experimente jedoch auch nicht geben.

Um genauere Aussagen machen zu können, müßte der Photostrom im Wellenlängenbereich von 530 nm bis 694 nm mit einem gepulsten, durchstimmbaren Farbstofflaser angeregt werden. Denn die hier in dieser Arbeit aufgezeigte Methode, Kristalle im nicht absorbierenden Wellenlängenbereich mit kurzen Lichtimpulsen zu bestrahlen, bietet eine bequeme Möglichkeit, sowohl die Dichte der gefüllten Haftstellen als auch das Vorzeichen der getrapten Ladungsträger zu bestimmen. Darüber hinaus kann man anhand der Impulsform leicht zwischen Volumen- und Oberflächenanregung unterscheiden und auch den Einfluß der Triplettexzitonen auf die Ladungsträgererzeugung abschätzen [31], was bei einer kontinuierlichen Anregung nicht so leicht möglich ist.

5. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Intensitäts- und Zeitverhalten von Photostromimpulsen untersucht, die bei Bestrahlung von Anthrazenkristallen mit der 530 nm-Linie eines frequenzverdoppelten Neodymlasers bzw. mit der 694 nm-Linie eines Rubinlasers auftraten. Als Elektrodenmaterialien dienten wässrige Elektrolyte (KCl, Na_2SO_3 und CeSO_4).

Es zeigte sich, daß bei 530 nm-Anregung, trotz der vernachlässigbar kleinen Absorptionskonstante des Anthrazenkristalls, für Laserleistungsdichten $I < 10^{25}$ Photonen $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ rechteckförmige Transitimpulse auftraten, die eindeutig auf Ladungsträgerbildung an der Kristalloberfläche hinweisen.

Wie Intensitätsabhängigkeit, Impulsform und Transitzeit beweisen, muß es sich dabei um direkte optische Befreiung von Ladungsträgern aus Oberflächenhaftstellen handeln.

Für $I > 10^{25}$ Photonen $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ strebte der rechteckförmige Photostromimpuls einem vom Kontaktmaterial abhängigen Sättigungswert zu, aus dem sich die Dichte der besetzten Oberflächenhaftstellen (10^{10} cm^{-2} nahe einem 1 M KCl-Kontakt) und ein Wirkungsquerschnitt für den optischen Entleerungsprozeß von 10^{-17} cm^2 abschätzen ließen.

Wie aus Vergleichsmessungen mit dem Rubinlaser hervorgeht, muß die Ladungsträgerausbeute bei dieser Wellenlänge mindestens um einen Faktor 10 kleiner sein. Da die Experimente aus apparativen Gründen nur bei 2 verschiedenen Wellenlängen durchgeführt werden konnten, lassen sie keine eindeutigen Aussagen über die Art der Haftstellen und den Mechanismus des

Entleerungsprozesses zu.

Bei 530 nm-Anregung trat mit wachsender Photonenflußdichte für $I \approx 4,4 \cdot 10^{25}$ Photonen $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ zusätzlich zum normalen, im Kristallvolumen erzeugten Photostrom während der Laserimpulsdauer noch eine kurze Impulsspitze auf, deren Form und Intensitätsabhängigkeit mit der herkömmlichen Ladungsträgerkinetik nicht erklärt werden kann.

Die verschiedenen Intensitätsabhängigkeiten von Impulsspitze und "Normalimpuls" weisen auf einen zusätzlichen, bisher bei Photostrommessungen nicht beobachteten, bimolekularen Wechselwirkungsprozeß hin, aufgrund dessen Elektronen in ein Band mit höherer Driftbeweglichkeit ($\mu \approx 100 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) angeregt werden.

Im Gegensatz dazu konnten bei 694 nm-Anregung keine kurzen Impulsspitzen beobachtet werden, obwohl Photonenflußdichte und Ladungsträgerkonzentration höhere Werte erreichten. Aus kinetischen Untersuchungen geht jedoch hervor, daß bei dieser Wellenlänge die Singulettexzitonendichte im Vergleich zur 530 nm-Anregung wesentlich kleiner ist, so daß die beim Auftreten einer Impulsspitze vorhandene Singulettkonzentration erst bei einer um einen Faktor 20 höheren Photonenflußdichte erzeugt werden kann. Da weiterhin die Halbwertsbreite der 530 nm-Impulsspitzen diejenige des Laserimpulses um 10 ns bis 15 ns übertrifft, muß daraus geschlossen werden, daß die Produktion schneller Ladungsträger im wesentlichen auf Wechselwirkung zwischen freien Elektronen und

Singulettexzitonen zurückzuführen ist, deren Energie 3,15 eV und deren Lebensdauer etwa 20 ns beträgt.

Die Erzeugung heißer Ladungsträger über Elektron-Singulett-Wechselwirkung vermag folglich die unterschiedliche Impulsform und Intensitätsabhängigkeit der 530 nm- und 694 nm-Photoströme zu erklären.

Literaturverzeichnis

- 1) Helfrich, W.; In Physics and Chemistry of the Organic Solid State, edited by D. Fox, M.M. Labes and A. Weissberger (Interscience, New York, 1967) Vol. 3 Chap. 1
- 2) Leblanc, O.H.; Ref. 1, Vol. 3 Chap. 3
- 3) Pope, M. and H. Kallmann; Disc. Faraday Soc. 51, 7 (1971)
- 4) Bergmann, A. and J. Jortner; Phys. Rev. B 2, 4560 (1971)
- 5) Kepler, R.G.; Phys. Rev. B 2, 4468 (1974)
- 6) Karl, N.; Dissertation, Universität Freiburg (1968)
- 7) Pope, M., J. Burgos and N. Wotherspoon; Chem. Phys. Letters 12, 140 (1971)
- 8) Wakayama, N. and D.F. Williams; J. Chem. Phys. 57, 1770 (1972)
- 9) Peter, L. and G. Vaubel; phys. stat. sol. (b) 48, 587 (1971)
- 10) Many, A., J. Levinson and I. Teucher; Mol. Cryst. Liquid Cryst. 5, 121 (1968)
- 11) Haarer, D. and G. Castro; Chem. Phys. Letters 12, 277 (1971)
- 12) Bäßler, H. and G. Vaubel; Solid State Comm. 6, 631 (1968)
- 13) Dresner, J.; J. Chem. Phys. 52, 6343 (1970)
- 14) Pope, M. and J. Burgos; Mol. Cryst. 1, 395 (1966)
- 15) Bubnov, L. Ya. and E.L. Frankevich; phys. stat. sol. (b) 62, 281 (1974)
- 16) Kallmann, H. and M. Pope; Rev. Sci. Inst. 29, 993 (1968)
- 17) Kepler, R.G.; Phys. Rev. 119, 1226 (1960)
- 18) Papadakis, A.C.; J. Phys. Chem. Solids 28, 641 (1967)
- 19) Michel-Beyerle, M.E., W. Harengel and J. Kinder; phys. stat. sol. (a) 20, 563 (1973)
- 20) Bäßler, H. and H. Killesreiter; Mol. Cryst. Liquid Cryst. 24, 21 (1973)

- 21) Strome, F.C.; Phys. Rev. Letters 20, 3 (1968)
- 22) Schott, M. and J. Berrehar; phys. stat. sol. (b) 59, 175 (1973)
- 23) Chance, R.R. and C.L. Braun; J. Chem. Phys. 59, 2269 (1973)
- 24) Castro, G. and J.F. Hornig; J. Chem. Phys. 42, 1459 (1965)
- 25) Batt, R.H., C.L. Braun and J.F. Hornig; J. Chem. Phys. 49, 1967 (1968)
- 26) Kepler, R.G.; Phys. Rev. Letters 18, 951 (1967)
- 27) Courtens, E., A. Bergman and J. Jortner; Phys. Rev. 156, 948 (1967)
- 28) Holzman, P., R. Morris, R.C. Jarnagin and M. Silver; Phys. Rev. Letters 19, 506 (1967)
- 29) Fourny, J., G. Delacôte and M. Schott; Phys. Rev. Letters 21, 1085 (1968)
- 30) Johnston, G.R. and L.F. Lyons; Chem. Phys. Letters 2, 489 (1968)
- 31) Killesreiter, H. and R. Braun; phys. stat. sol. (b) 48, 201 (1971)
- 32) Jansen, P., W. Helfrich and N. Riehl; phys. stat. sol. 7, 851 (1964)
- 33) Schott, M. and J. Berrehar; Mol. Cryst. Liquid Cryst. 20, 13 (1973)
- 34) Rohrbacher, H. and N. Karl; phys. stat. sol. (a) 29, 517 (1975)
- 35) Babenko, S.D., V.A. Benderskii, V.I. Godlanskii, A.G. Lavruschko and Tychinskii; phys. stat. sol. (b) 45, 91 (1971)
- 36) Singh, S., W.J. Jones, W. Siebrand, B.P. Stoicheff and W.G. Schneider; J. Chem. Phys. 42, 330 (1965)

- 37) Bergman, A., M. Levine and J. Jortner; Phys. Rev. Letters 18, 593 (1966)
- 38) Weisz, S.Z. and A.B. Zahlan; Phys. Rev. Letters 12, 71 (1964)
- 39) Silver, M. and R. Sharma; J. Chem. Phys. 46, 692 (1967)
- 40) Helfrich, W. and G. Schneider; J. Chem. Phys. 44, 2920 (1966)
- 41) Bergman, A. and J. Jortner; Chem. Phys. Letters 15, 309 (1972)
- 42) Avakian, P., E. Abramson, R.G. Kepler and J.C. Caris; J. Chem. Phys. 39, 1127 (1963)
- 43) Hasegawa, K. and S. Yoshimura; Phys. Rev. Letters 14, 689 (1965)
- 44) Coppage, F.N. and R.G. Kepler; Mol. Cryst. 2, 231 (1967)
- 45) Frankevich, E.L. and B.M. Rumyantsev; phys. stat. sol. 30, 329 (1968)
- 46) Sano, M., M. Pope and H. Kallmann; J. Chem. Phys. 43, 2920 (1965)
- 47) Dodelet, J.P. and G.F. Freeman; Can. J. Chem. 50, 2667 (1972)
- 48) Karl, N.; in Festkörperprobleme 14 , Pergamon, Vieweg (1974)
- 49) Pernisz, U.; Dissertation, Universität Stuttgart (1973)
- 50) Distler, D. und G. Hohlneicher; Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 74, 961 (1970)
- 51) Mulder, B.J. and J. De Jonge; Solid State Comm. 5, 203 (1967)
- 52) Hoesterey, D.C. and G.M. Letson; J. Phys. Chem. Solids 24 1609 (1963)
- 53) Levinson, J., Z. Burshtein and A. Many; Mol. Cryst. Liquid Cryst. 26, 329 (1974)

Mein Dank gilt besonders Herrn Prof. Dr. H. Bäßler für die interessante Themenstellung, die vielen Ratschläge und klärenden Diskussionen.

Den Herren Diplom-Physikern Dr. W. Hofberger und B. Reimer danke ich für zahlreiche Anregungen und stets freundschaftliche Hilfe.

Weiterhin gilt mein Dank allen Angestellten des Physikalisch-Chemischen Instituts, ohne deren Unterstützung diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Lebenslauf

Peter Schlotter, geb. am 13.3.1943 in Mudersbach/Sieg

Eltern: Kaufmann Peter Schlotter und

Klara Schlotter, geb. Wingendorf

1950 - 1954	Volksschule in Mudersbach/Sieg
1954 - 1964	Staatl. Neusprachl. Gymnasium in Betzdorf
1964	Abitur
1964 - 1965	18-monatiger Grundwehrdienst
WS 1965	Beginn des Physikstudiums an der Philipps- Universität Marburg
Oktober 1967	Vordiplom
Dezember 1969	Fächerprüfung
Dez. 69 - Dez. 71	Diplomarbeit bei Prof. Dr. J. Stuke, Insti- tut für Festkörperphysik der Universität Marburg
Dezember 1971	Hauptdiplom
Februar 1972	Beginn der vorliegenden Doktorarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. H. Bäßler am Phys. Chem. Institut der Universität Marburg
Seit August 1974 verheiratet mit Christa Schlotter-Sonneborn, geb. Sonneborn	

Meine akademischen Lehrer waren die Professoren und Dozenten:
Allmann, Avakumović, Bäßler, Blume, Bock, Cappeller, Dimroth,
Fuhs, Grawert, Großman, Hellner, Hensel, Kamke, Körner, Made-
lung, Nöth, Peyerimhoff, Rößler, Starke, Stuke, Walcher,
Wolter.

